Ueber die

Elektrolyse der Estersalze der $\Delta_{2,6}$ Dihydro- sowie der Δ_2 Tetrahydro-Phtalsäure mit fettsauren Salzen.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDBAV MDL

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Carl Stumpf**

aus Lohr a. Main.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1910.

München 1910

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0099

Meinem lieben Vater

und dem

Andenken meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Muthmann sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hofer, der mich stets in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Theoretische Einleitung.

Bei der Elektrolyse anorganischer Salze tritt im allgemeinen lediglich eine einfache Spaltung des Moleküls ein, die elektrolytischen Reste werden entweder als solche ausgeschieden oder sie reagieren mit dem meist als Lösungsmittel verwendeten Wasser und nur in ganz wenigen Fällen ist es gelungen, synthetische Produkte zu erhalten, so z. B. bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure, wo durch Anwendung einer sehr hohen Stromdichte die Vereinigung zweier anodischer Reste und somit die synthetische Bildung von Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ ermöglicht wurde. Es befinden sich nämlich in einer solchen Lösung unter anderen auch die Ionen ^+H und $^-KSO_4$, die letzteren entladen sich an der Anode und können sich daher zu $K_2S_2O_8$ dem Kaliumsalz der Überschwefelsäure vereinigen:

$$^-KSO_4 + {}^-KSO_4 = K_2S_2O_8.$$

Diese Fälle sind jedoch, wie schon bemerkt, überaus selten.

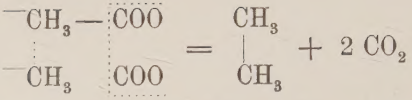
Weitaus zahlreicher sind dagegen die Synthesen, die sich durch Elektrolyse organischer Salze erhalten ließen.

Sie verlaufen alle in der Weise, daß zwei gleiche oder gleichartige Reste, entstanden aus Anionen durch Abspaltung von Kohlensäure, zusammentreten.

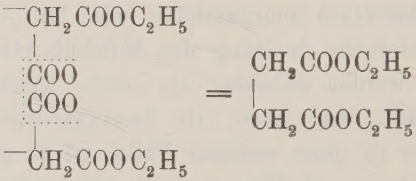
Die Salze einbasischer Fettsäuren liefern bei der Elektrolyse Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Als Beispiel diene die Elektrolyse des essigsauren Kaliums, die von Kolbe[1]) um die Mitte des vorigen Jahrhunderts ausgeführt wurde.

---

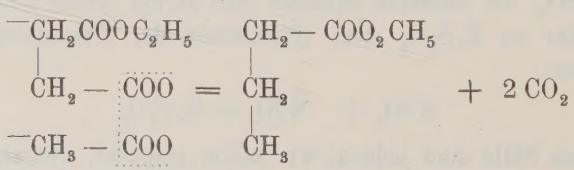
[1]) Kolbe, Ann. 69, 279 (1849).



Nachdem Guthrie die elektrolytische Unwirksamkeit der Estergruppe nachgewiesen hatte, gelang es Crum Brown und Walker durch Elektrolyse der Estersalze zweibasischer Fettsäuren höhere zweibasische Säuren zu erhalten, so z. B. aus dem Äthylkaliummalonat den Bernsteinsäurediäthylester



v. Miller und Hofer[1]) gelangten zu ganz neuen Synthesen, indem sie die Estersalze normaler zweibasischer Fettsäuren mit den Salzen einbasischer Fettsäuren elektrolysierten und dadurch höhere einbasische Fettsäuren erhielten. So gelangten sie z. B. von dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure und dem Kaliumacetat zum Buttersäureäthylester:

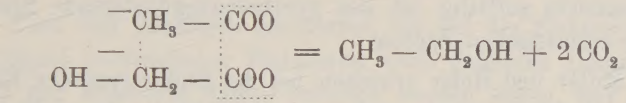


Die Bedeutung der von v. Miller und Hofer eingeführten Methode liegt nun darin, daß auch solche Säuren, deren Salze für sich elektrolysiert, die Crum Brown und Walkersche Reaktion nicht zeigten, nun bei Gegenwart fettsaurer Salze ebenfalls synthetische Produkte lieferten. Außerdem zeigte es sich, daß sich hiebei in vielen Fällen neben den nach obiger Gleichung sich bildenden Produkten auch, begünstigt durch die Anwesenheit von Kaliumacetat resp. fettsauren Salzen, die der Crum Brown und Walkerschen Reaktion entsprechenden Derivate entstanden.

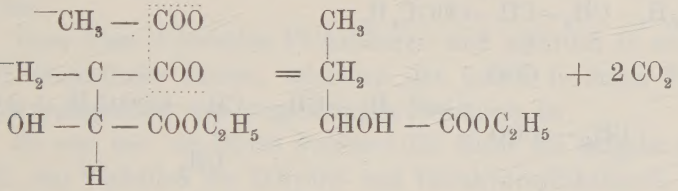
[1]) v. Miller und Hofer, Ber. der Chem. Ges. 28, 2427.

Nach dieser Methode konnten z. B. aus hydroxylierten Mono- und Dikarbonsäuren, aus ungesättigten Säuren der Fettreihe, ferner aus gemischt aromatischen Dikarbonsäuren synthetische Produkte erhalten werden, während die Anionen dieser Säuren bei der Elektrolyse für sich sofort durch den elektrolytischen Sauerstoff unter Bildung von Aldehyden und Oxydationsprodukten oxydiert wurden.

So erhielt z. B. Reindel[1]) bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat und glykolsaurem Natrium Äthylalkohol nach folgender Gleichung

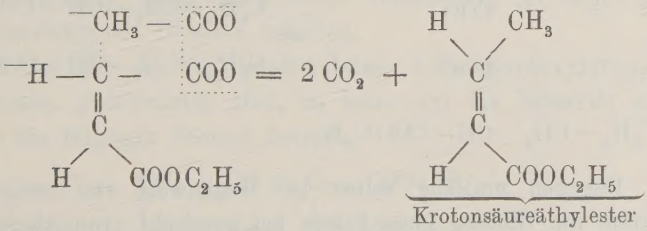


und Bloch[2]) konnte auf diese Weise von der Äpfelsäure zur α-Oxybuttersäure gelangen:



Auch die Estersalze ungesättigter Dikarbonsäuren wie der Fumar- und Maleinsäure, mit Kaliumacetat gemischt, lieferten, nach den Untersuchungen von Bloch,[3]) die erwarteten ungesättigten Monokarbonsäureester.

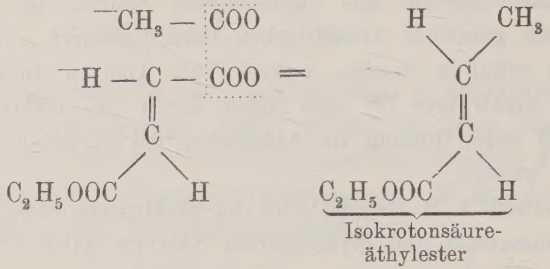
Äthylkaliummaleinat + Kaliumacetat.



Krotonsäureäthylester

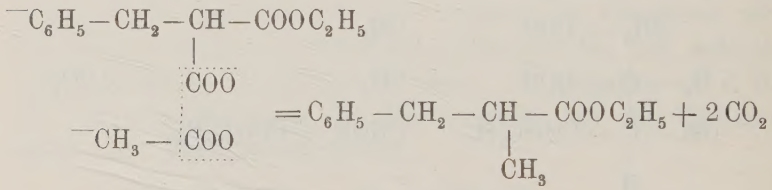
[1]) Reindel, Dissertation. München 1896.
[2]) Bloch, Dissertation. München 1902. [3]) Ebenda.

Äthylkaliumfumarat + Kaliumacetat.

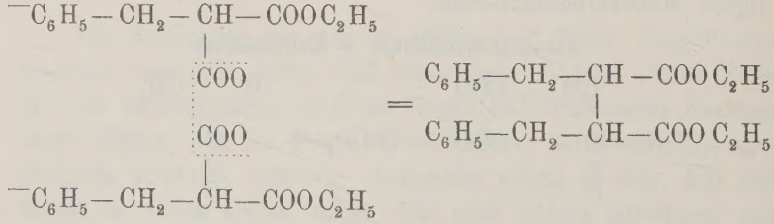


Besonders auffällig ist der synthesenbegünstigende Einfluß bei den aromatischen Säuren.

v. Miller und Hofer erhielten bei der Elektrolyse des Estersalzes der Benzylmalonsäure mit essigsaurem Kalium den α-Methylhydrozimtsäureester:



Gleichzeitig mit diesem Produkt bildete sich hiebei auch der von Crum Brown und Walker nicht erhaltene Dibenzylbernsteinsäurediäthylester:



Dagegen mißlang selbst bei Gegenwart von essigsaurem Kalium die Bildung eines Esters bei gemischt aromatischen und rein aromatischen Monokarbonsäuren, indem die Salze solcher Säuren fast nur Regeneration der Säure ergeben.

So erhielt Hauser[1]) durch Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium sowohl mit wie ohne Zusatz von buttersaurem Kalium lediglich die Ausgangssäure wieder nach der Gleichung

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5-CH_2\\ \\ C_6H_5CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH-COO\right)_2 + H_2O = 2(C_6H_5)2CH-COOH + \overset{\uparrow}{O}$$

und Reindel konnte bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat ebenfalls nur Benzoesäure konstatieren.

$$2\,\overline{C}_6H_5COO + H_2O = 2\,C_6H_5COOH + \overset{\uparrow}{O}$$

Nach den günstigen Resultaten, die bei der Elektrolyse ungesättigter zweibasischer Fettsäuren sowie gemischt aromatischer Säure mit fettsauren Salzen erhalten worden waren, war es nun äußerst interessant, zu erfahren, wie sich die hydrierten Phthalsäuren bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium verhalten würden.

Denn diese hydrierten Phthalsäuren sind natürlich in erster Linie aromatische Säuren, schließen sich jedoch in ihrem Verhalten vollkommen den ungesättigten Fettsäuren an.

Es war mir von Herrn Professor Dr. Hofer die Aufgabe gestellt, das Verhalten der Dihydro- und Tetrahydrophthalsäure bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium näher zu studieren.

Die Herstellung der Estersalze, die vorzüglich gelang, erfolgte direkt aus der Säure durch Kochen derselben mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure und Neutralisation der gewonnenen Estersäure. Ein kleiner Teil des Estersalzes der Dihydrophthalsäure wurde auch durch Veresterung der Säure und Halbverseifung des Diesters erhalten.

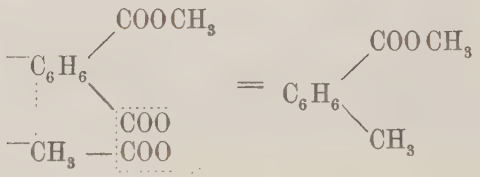
Da bei der $\Delta_{2,6}$ Dihydrophthalsäure beide Karboxylgruppen vollkommen gleichwertig sind, so kann nur ein Estersalz entstehen, das folgende Formel besitzt:

$$\begin{matrix}CH_2 - CH = C - COOCH_3\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CH_2 - CH = C - COOK\end{matrix}$$

[1]) Hauser, Dissertation. München 1901.

Die Elektrolyse des Estersalzes der $\Delta_{2,6}$ Dihydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium verlief nun im Anfang vollkommen normal, d. h. es trat die Bildung eines Esters ein, und außerdem zeigte die Gasanalyse, daß aus dem Anion der Dihydrophthalestersäure tatsächlich Kohlensäure abgespalten wurde, so daß also mit Sicherheit ein synthetisches Produkt erwartet werden konnte.

Aber die Untersuchung des elektrolytischen Produktes hat gezeigt, daß hier nicht der Dihydrotoluylsäureester vorlag, der nach dem Kolbeschen Schema nach folgender Gleichung hätte entstehen sollen:



sondern daß sich ein Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure gebildet hatte, während das Kaliumacetat an der Reaktion selbst scheinbar unbeteiligt blieb.

Man sieht also daraus, daß die Ähnlichkeit der Dihydrophthalsäure mit ungesättigten Fettsäuren lediglich äußerlicher Natur ist, insofern sie z. B. ebenfalls Brom addiert und alkalische Permanganatlösung momentan entfärbt, daß aber bei dieser Säure doch ganz andere Verhältnisse vorliegen müssen.

Auch die Schwierigkeit, mit der die Addition von Wasserstoff bei der Dihydrophthalsäure gegenüber den ungesättigten Fettsäuren erfolgt, zeigt, daß hier ganz besondere Bindungen vorhanden sind.

Es entsteht deshalb die Frage, wie es möglich war, daß aus der Dihydrophthalsäure bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium ein Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure entstehen konnte.

Man kann dies auf folgende Weise erklären:

Es tritt zuerst wie bei den Fettsäuren gewöhnlich, bei den aromatischen Säuren mit den Karboxylen in der Seitenkette weniger leicht, Abspaltung von Kohlensäure aus dem Anion der Dihydrophthalsäure ein. Durch die Kohlensäureabspaltung ist an

dem Benzolkern eine Bindung frei geworden, so daß die Möglichkeit bestehen sollte, daß analog früheren Beispielen die aus dem essigsauren Kalium stammende Methylgruppe diese freie Bindung sättigen würde. Nun befinden sich aber die beiden an den Benzolkernen angelagerten Wasserstoffe sicherlich in sehr labilem Zustand, wie dies schon aus dem Verhalten beispielsweise der Dihydrobenzoesäure hervorgeht, die schon beim Liegen an der Luft infolge Oxydation in Benzoesäure übergeht. In dem Moment der Abspaltung des Karboxyls wird eines der beiden Wasserstoffatome aus seiner Zwangslage sich dadurch befreien können, daß es an die Stelle des Karboxyls tritt; dadurch muß aber auch das zweite Wasserstoffatom seinen Zusammenhang mit dem Benzolkern verlieren und indem es frei wird, sättigt es sofort die an einem zweiten elektrolytischen Rest nach Abspaltung der Kohlensäure frei werdende Valenz ab unter Bildung von Dihydrobenzoesäureester. Aus dem ersten elektrolytischen Rest ist bei diesem Wasserstoffabspaltungsvorgang natürlich Benzoesäureester entstanden.

$$2\,\overline{H}_2C_6H_4\begin{matrix}\diagup\,COOCH_3\\ \diagdown\,COO\end{matrix} = 2\,CO_2 + H_2C_6H_5COOCH_3 + C_6H_5COOCH_3$$

Diese Reaktion wird natürlich bei den ungeheuer beweglichen Wasserstoffatomen viel rascher verlaufen als die Anlagerung von Methyl an den Benzolkern stattfinden kann. Die Methylgruppen werden sich daher, da sie für sich nicht beständig sind, zu Äthan vereinigen, das als Gas aus dem Elektrolyten entweicht.

Auf Grund dieser Annahme mußte also ein Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure entstehen und zwar mußten, wie die Gleichung

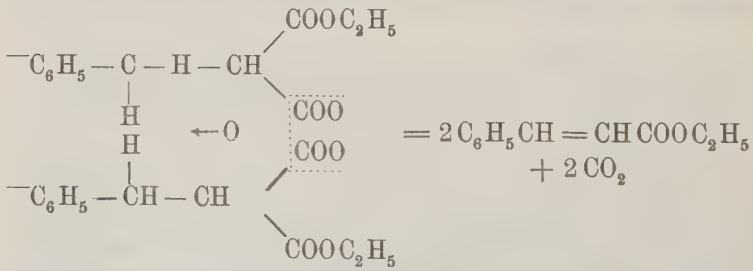
$$2\,\overline{C}_6H_6\begin{matrix}\diagup\,COOCH_3\\ \diagdown\,COO\end{matrix} = C_6H_5-COOCH_3 + C_6H_7COOCH_3 + 2\,CO_2$$

verlangt, die beiden Säuren bzw. ihre Ester in vollkommen gleichen Mengen vorhanden sein.

Daß dies tatsächlich der Fall war, geht unzweifelhaft daraus hervor, daß die durch die Elementaranalyse sowohl des gereinigten Elektrolysenproduktes als auch des aus diesem gewonnenen Säuregemisches erhaltenen Werte für C und H ungefähr in der Mitte stehen zwischen den Werten, die sich für Hydrobenzoesäure- und Benzoesäureester resp. Hydrobenzoesäure und Benzoesäure ergeben, wie dies des näheren im „Experimentellen Teil“ ausgeführt ist.

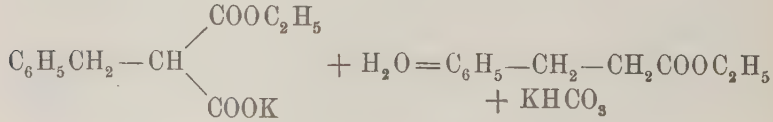
Man könnte das Vorhandensein von Benzoesäure und Hydrobenzoesäure nach einer von Hauser[1]) gemachten Beobachtung auch anders erklären.

Hauser erhielt bei der Elektrolyse von monobenzylmalonsaurem Kalium ebenfalls eine gesättigte und eine ungesättigte Säure, nämlich Zimtsäure und Hydrozimtsäure und erklärte nun die Bildung des Zimtsäureesters durch Oxydation des elektrolytischen Restes der Benzylmalonestersäure



$$= 2\,C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5 + 2\,CO_2$$

und die des Hydrozimtsäureesters als eine rein chemische nach der Gleichung



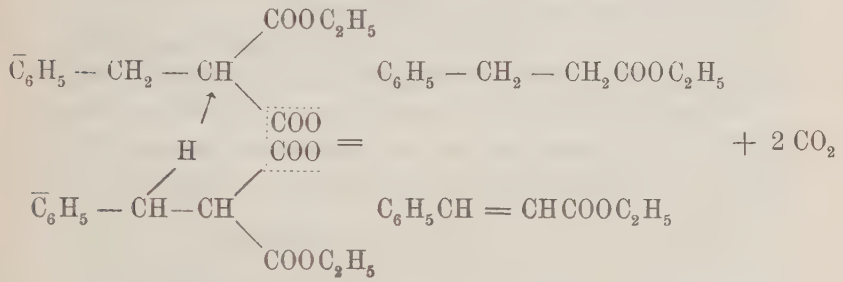
$$+ H_2O = C_6H_5-CH_2-CH_2COOC_2H_5 + KHCO_3$$

Als Beleg für die Richtigkeit seiner Ansicht führt er an, daß das Estersalz der Benzylmalonsäure schon beim bloßen Eindampfen kleine Mengen Hydrozimtsäure abspaltet und daher der

[1]) Hauser, Dissertation. München 1901.

gleiche Vorgang auch bei der Elektrolyse durch die infolge der hohen Stromdichte an der Anode auftretende Erwärmung ebenfalls statthaben kann, d. h. daß die Bildung nach obiger Gleichung durch Hydrolyse des Estersalzes geschieht.

Ferner erhielt Hauser, wie sich bei seinen Untersuchungen herausstellte, nur in ganz geringen Mengen Hydrozimtsäureester gegenüber dem Zimtsäureester und folgerte daraus, daß die Zimtsäure gemäß obiger Gleichung durch Oxydation des elektrolytisch sich bildenden Sauerstoffs entsteht und nicht nach der Gleichung



da ja hier gleiche Mengen von Hydrozimtsäure- und Zimtsäureester sich bilden müßten.

Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Elektrolyse der Dihydrophthalsäure.

Erstens ist das Estersalz der $\Delta_{2,6}$ Dihydrophthalsäure zumal beim Kochen mit Wasser im Gegensatz zum Estersalz der Benzylmalonsäure sehr beständig, was schon die Analyse der in Freiheit gesetzten Estersäure, die ich durch Kochen mit Wasser kristallisiert zu erhalten suchte, beweist. Es ist daher auch eine Spaltung des Estersalzes durch Hydrolyse selbst bei der durch die hohe Stromdichte bedingten Wärme nicht möglich.

Und ferner zeigte auch die Analyse des gereinigten Elektrolysenproduktes wie schon oben bemerkt, daß sowohl der Hydrobenzoesäureester wie auch der Benzoesäureester in vollkommen gleichen Mengen vorlag und daß also die Elektrolyse ganz im Sinne der von Crum Brown und Walker für die Entstehung von Buttersäureester und Krotonsäureester bei der Elektrolyse von methylbernsteinsaurem Estersalz angegebenen Reaktion verlief.

Äußerst merkwürdig bei der Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure ist das passive Verhalten des essigsauren Kaliums.

Während nämlich bei allen Elektrolysen von Gemischen von Estersalzen mit Kaliumacetat, bei denen überhaupt die Bildung eines Esters eintritt, — die einbasisch rein aromatischen Säuren reagieren bekanntlich selbst auf Zusatz von Acetat nicht — das Kaliumacetat wesentlichen Anteil an der Bildung der elektrolytischen Produkte nimmt, scheint hier die Zugabe von essigsaurem Kalium völlig bedeutungslos zu sein.

Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die Durchführung der Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure ohne Acetat bewies.

Es entstand hiebei nicht die geringste Spur eines Esters und die Gasanalyse zeigte, daß hier ganz andere Vorgänge eingetreten waren, hauptsächlich die für aromatische Säuren charakteristische Säureregeneration.

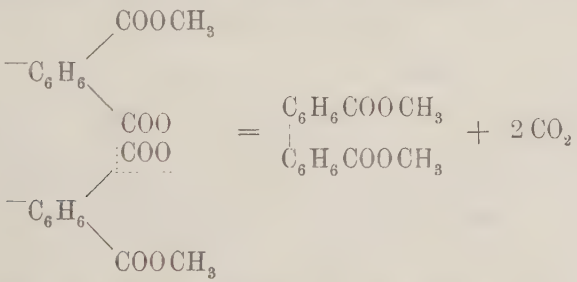
Es ist dies also ein weiteres Beispiel für die Bedeutung, die dem essigsauren Kalium bei der Elektrolyse organischer Säuren zukommt.

Daß jedoch auch die Hydrierung der Phthalsäuren wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Elektrolysenprodukte hatte, bewies die Elektrolyse der nichthydrierten Phthalsäure mit Kaliumacetat. Auch hier ist aus der Gasanalyse ersichtlich, daß die Elektrolyse in anderem Sinne verlief wie bei der Hydrophthalsäure. Auch konnte hier ebenfalls nicht die geringste Spur eines Esters nachgewiesen werden.

Man kann aus diesen Beispielen ersehen, daß die Dihydrophthalsäuren etwa in der Mitte stehen zwischen den Fettsäuren und den rein aromatischen Säuren. Denn man erhält einerseits bei der Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure mit Kaliumacetat eine gesättigte und eine ungesättigte Verbindung, während mit dem Estersalz der nichthydrierten Phthalsäure bei der Elektrolyse mit Acetat kein Ester erhalten wurde, andererseits liefert das Estersalz der Dihydrophthalsäure bei der Elektrolyse für sich genau wie das der Phthalsäure lediglich der Hauptsache nach Regeneration der Säure.

Wenn auch bei der Elektrolyse der Dihydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium eine Esterbildung eintrat, so konnte doch ein synthetisches Produkt anscheinend nicht erhalten werden. Aus Gründen, die im experimentellen Teil des näheren ausgeführt sind, wurde nun versucht, durch Elektrolyse eines Gemisches ebenfalls sehr gut synthetisch reagierender fettsaurer Salze mit dem Estersalz der Dihydrophthalsäure, nämlich dem buttersauren und isovaleriansauren Kalium, eine Synthese zu erzielen. Doch konnte auch bei diesen Elektrolysen mit Sicherheit nur das schon mit Kaliumacetat erhaltene Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure erhalten werden.

Zu erwähnen ist noch, daß bei der Untersuchung der Elektrolysenprodukte auch die Ester höher schmelzender Säuren gefunden wurden, die sich höchst wahrscheinlich aus dem Estersalz selbst nach folgendem Schema gebildet hatten:



Leider war jedoch die Menge dieser Säuren viel zu klein, als daß eine Untersuchung möglich gewesen wäre.

Man sieht jedoch aus diesem Verhalten, daß die Möglichkeit, bei der Elektrolyse eines Gemisches von hydrierten Phthalsäuren mit fettsauren Salzen synthetische Produkte zu erhalten, keineswegs als ausgeschlossen gelten kann. Natürlich müßten die Bedingungen ganz andere sein als die, unter denen die vorliegende Arbeit entstand.

Man kann dabei von folgenden Erwägungen ausgehen:

Oben wurde angegeben als Grund für das Nichtzustandekommen der Synthese, daß die Umsetzung der viel beweglicheren Wasserstoffatome schon längst erfolgt ist, bevor das Methyl aus

dem essigsauren Kalium die durch Aspaltung der Kohlensäure an den Benzolkern freigewordene Bindung absättigen konnte.

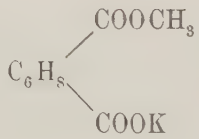
Man müßte also einmal die Bewegung der Methylgruppen beschleunigen, was beispielsweise durch Anwendung höherer Stromdichte zu erreichen wäre, ferner müßte man das molekulare Mischungverhältnis zwischen Estersalz und essigsaurem Kalium zu Gunsten des letzteren erhöhen.

Der durch den elektrischen Strom entstandenen geringen Anzahl Anionenreste von der Dihydrophthalsäure würde im selben Moment eine sozusagen unendliche Anzahl Methylgruppen gegenüberstehen, wodurch also die Möglichkeit geboten wäre, daß doch eine Anzahl Methylgruppen sich an die freie Bindung am Benzolkern anlagern könnten.

Allerdings würde durch Anwendung einer höheren Stromdichte noch größere Verharzung der Elektrolysenprodukte eintreten, als dies unter den von mir angewandten Stromdichten der Fall war.

Wesentlich andere Resultate lieferte die Elektrolyse des Estersalzes der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium.

Das Estersalz wurde auch hier, wie schon erwähnt, direkt aus der Säure durch Kochen derselben mit Methylalkohol und der nötigen Menge konzentrierter Schwefelsäure und Neutralisation der gebildeten Estersäure hergestellt. Es besitzt folgende Formel:



Die Elektrolyse verlief im wesentlichen so wie bei der Dihydrophthalsäure beschrieben ist. Allerdings bildete sich der Ester erst nach längerer Zeit und auch dann nur in bedeutend geringerer Menge gemischt mit sehr viel Harz.

Die Untersuchung des erhaltenen Elektrolysenproduktes hat nun ergeben, daß sich der Hauptsache nach der Ester der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure gebildet hatte, so daß zum Schluß die Aus-

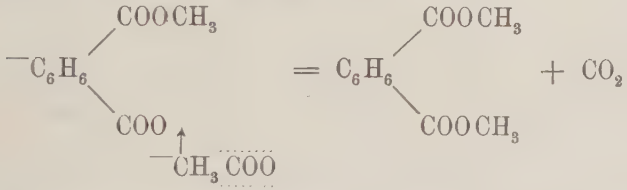
gangssäure wieder erhalten wurde. Daneben konnte noch eine kleine Menge einer Dioxytetrahydrobenzoesäure nachgewiesen werden.

Da das erhaltene elektrolytische Produkt durch Schütteln mit $KHCO_3$- und K_2CO_3-Lösung vor der Weiterverarbeitung vollkommen neutral war, kann somit die Tetrahydrophthalsäure nur als Ester vorhanden gewesen sein. Die Entstehung eines Esters der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure ist nun sehr leicht zu erklären.

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums neben dem Äthan auch der Essigsäuremethylester sich bilden kann:

$$\begin{matrix} CH_3 - COO \\ \uparrow \\ CH_3 - COO \end{matrix} = CH_3 - COO - CH_3 + CO_2$$

Es hat sich somit die Bildung des Δ_2 Tetrahydrophthalsäuremethylesters folgendermaßen vollzogen:



aus dem dann durch Verseifung natürlich die Δ_2 Tetrahydrophthalsäure erhalten wurde.

Ein Beweis, daß die Reaktion tatsächlich in diesem Sinne verlaufen ist, liefert die Gasanalyse.

Wie im experimentellen Teil beschrieben, entsteht bei der Elektrolyse bedeutend mehr Kohlensäure, als dem Äthan entspricht. Da nun offenbar aus dem Estersalz der Tetrahydrophthalsäure keine oder, wie die erhaltenen geringen Spuren der Dioxytetrahydrobenzoesäure beweisen, nur ganz geringe Mengen von Kohlensäure stammen können, so kann die Tatsache, daß ein großer Überschuß von Kohlensäure gegenüber dem Äthan vorhanden ist, nur so erklärt werden, daß eben ein Teil der Methylgruppen an die Karboxylgruppe des Anions der Tetra-

hydrophthalsäure gewandert ist und den erwähnten Ester gebildet hat, wodurch sich, allerdings nur relativ, die Menge der Kohlensäure erhöhte, indem eben weniger C_2H_6 sich bilden konnte.

Merkwürdig ist bei dieser Elektrolyse die feste Bindung der Karboxylgruppe am Kern ganz im Gegensatz zu der Karboxylgruppe an dem Kern der Dihydrophthalsäure, die sich nur so erklären läßt, daß sich die Tetrahydrophthalsäure durch den Eintritt zweier weiterer Wasserstoffatome in einem größeren Gleichgewichtszustand als die Dihydrophthalsäure befindet, wodurch alle Bindungen, auch die des Karboxyls, viel fester werden.

Zu beachten ist ferner, daß das essigsaure Kalium bei der Entstehung des Esters sich beteiligt hat.

Man sieht leicht ein, daß in diesem Falle eine Elektrosynthese viel leichter möglich war, wie bei der Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium. Denn hier war ja, nachdem die obenerwähnte feste Bindung die Abspaltung von CO_2 aus dem Anionrest des Estersalzes der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure verhindert hatte, die Möglichkeit ausgeschlossen, daß durch die aus dem Benzolkern abspringenden Wasserstoffatome die Absättigung der freien Bindung an der Karboxylgruppe eintritt. Infolgedessen konnte die aus dem essigsauren Kalium stammende Methylgruppe mit dem Anion des Estersalzes den erwähnten Ester bilden.

Was die in geringer Menge bei der Elektrolyse erhaltene Dioxytetrahydrobenzoesäure betrifft, so beweist sie zunächst, daß aus dem Estersalz der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure ebenfalls Abspaltung von Kohlensäure eingetreten ist. Ein synthetischer Vorgang hatte jedoch trotzdem nicht stattgefunden, wofür wohl ähnliche Gründe maßgebend waren, wie sie schon bei der Dihydrophthalsäure angeführt worden sind.

Ihre Bildungsweise bei der Elektrolyse verläuft wahrscheinlich nach der schon bei der Elektrolyse des Kaliumacetats von Hofer und Möst (Ann. 323, 284) beobachteten Reaktion der Bildung von CH_3OH. Näheres über ihre Bildungsweise ist im experimentellen Teil angegeben.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die zum Schluß erhaltene Tetrahydrophthalsäure als Ester im Elektrolysenprodukt enthalten war, bildet die Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure ohne Zusatz von Kaliumacetat. Es wurde auch hier nicht die Spur eines Esters erhalten und die Gasanalyse zeigte, daß teilweise Regeneration und teilweise Zersetzung der Säure eintrat.

Es geht also aus diesen Untersuchungen hervor, daß die Δ_2 Tetrahydrophthalsäure noch weniger geeignet ist für synthetische Zwecke, da hier die für Synthesen notwendige Abspaltung von Kohlensäure aus dem Anion des Estersalzes nicht oder nur in geringem Maße erfolgt. Es wird sich auch bei dieser Säure zunächst darum handeln, die Bedingungen zu finden, unter denen die Ausdehnung der Kolbeschen resp. Brown und Walkerschen Synthesen und vor allem der durch v. Miller und Hofer eingeführten Methode auch auf diese Klasse von Säuren möglich sein wird.

Experimenteller Teil.

Herstellung der $\Delta_{2,6}$ Dihydrophthalsäure.

Zur Herstellung der Dihydrophthalsäure verfuhr ich nach einem von Astié angebenen Verfahren, nachdem die früher beschriebenen Methoden, wie Astié zeigte, keine brauchbaren Resultate lieferten.

Denn die von Graebe und Born im Jahre 1867 beschriebene Säure, welche sie durch Einwirkung von Natriumamalgam in der Kälte auf eine alkalische Lösung von Phthalsäure erhalten hatten, war nicht, wie sie glaubten, eine Dihydrophthalsäure von der Formel $C_8H_8O_4$. Vielmehr fand Astié, der den von Gräbe und Born beschriebenen Versuch wiederholte, daß als Endprodukt der Reduktion von Phthalsäure ein Gemenge von Dihydro- und Tetrahydrophthalsäure entstanden war.

Auch das Verfahren, welches Baeyer[1]) zur Herstellung der Dihydrophthalsäure angegeben hat, nämlich die Reduktion von Phthalsäure mit Natriumamalgam in der Hitze, lieferte, wie Astié gezeigt hat, überhaupt keine Dihydrophthalsäure, sondern ein Gemenge isomerer Tetrahydrophthalsäuren mit mehr oder weniger Hexahydrophthalsäure.

Ich benutze deshalb, wie schon oben bemerkt, zur Herstellung der Dihydrophthalsäure die Angaben von Astié, nach welchen eine fast quantitative Ausbeute an Dihydrophthalsäure erhalten werden soll.

Nachdem ich mich durch einen Vorversuch von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugt hatte, wurde die Säure in größerem Maßstabe hergestellt.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 19, 1809.

Es wurden in einer Anzahl Kolben die von Astié angegebenen Mengen, nämlich 60 g Phthalsäureanhydrid und 120 g kristallisierte Soda, in 420 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst und zu den auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösungen je 250 g 3%iges Natriumamalgam gegeben. Die Kolben wurden, um Erwärmung zu verhüten, in Wasser von Zimmertemperatur gestellt. Statt des von Astié angewandten Umschüttelns wurden zum Durchrühren Wittsche Rührer verwendet, das Amalgam wurde jedesmal in der Frühe zugegeben, nachdem vorher das entstandene Natriumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Natrium übergeführt wurde, da die Anwesenheit von NaOH die Reduktion erschwert.

Aus den Angaben Astiés ist jedoch nicht ersichtlich, ob er vor Zugabe neuer Mengen Natriumamalgam das freigewordene Quecksilber jedesmal aus der Lösung entfernte. Ich ließ, da ein Abgießen von Quecksilber immer mit Substanzverlusten verbunden gewesen wäre, das Quecksilber in den Kolben. Allerdings wurde dadurch eine große Verdünnung des Natriumamalgams herbeigeführt, woraus sich vielleicht erklären ließe, daß das Ende der Reduktion erst am 7. Tage eintrat, während bei Astié die Reduktion schon am 5. Tage vollendet war.

Die vollständige Reduktion der Phthalsäure zu Dihydrophthalsäure wurde mittelst der von Gräbe und Born angegebenen Reaktion festgestellt, welche darauf beruht, daß das Bleisalz der Phthalsäure in 50%iger Essigsäure schwerer löslich ist als das der Dihydrophthalsäure.

Die Reaktion wird nach Gräbe und Born in folgender Weise ausgeführt:

3—4 Tropfen der alkalischen Flüssigkeit werden mit 4 bis 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 2 cm^3 Äther geschüttelt. 1 cm^3 der ätherischen Lösung wird verdunstet, der Rückstand wird in 4—5 Tropfen Wasser gelöst und mit 1 Tropfen Bleizucker versetzt. Wenn sich der ausgeschiedene Niederschlag in 2 Tropfen 50%iger Essigsäure löst, ist keine Phthalsäure mehr vorhanden.

Am Schlusse der Reduktion wurde vom Quecksilber abge-

gossen und mit Wasser nachgespült, wodurch gleichzeitig das aus der sehr konzentrierten Lösung ausgefallene Natriumkarbonat aufgelöst wurde.

Zu der Flüssigkeit, die eine graue Trübung aufwies, wurde zur Abscheidung der Kieselsäure zuerst verdünnte HCl bis zur schwachsauren Reaktion zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und nun das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 bis zur Tropäolinreaktion versetzt, wodurch die Dihydrophthalsäure abgeschieden wurde.

Der entstandene Kristallbrei wurde abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet. Da die Säure noch nicht ganz rein erschien, wurde sie aus Wasser umkristallisiert, wozu auf 1 Teil Säure 15 Teile kochenden Wassers nötig waren. Die beim Erkalten ausgeschiedene Säure hatte bei raschem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 215°, wie ihn auch Astié angibt.

Die Dihydrophthalsäure muß nun in die für die Elektrolyse notwendige Estersäure verwandelt werden.

Da hier beide Karboxylgruppen gleichwertig sind, so kann bei der halbseitigen Veresterung nur ein Estersalz entstehen.

Die Herstellung der Estersäure kann auf doppelte Weise erfolgen, einmal auf dem Umwege des Diesters, indem man zunächst beide Karboxyle verestert und den Diester halbverseift, oder man kann die Estersäure auch direkt aus der Säure durch teilweise Esterifikation erhalten, welche gewöhnlich durch Kochen der Säure mit Alkohol und der nötigen Menge konzentrierter Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen erfolgt.

Ich wandte mich zunächst zu dem ersten Verfahren, später wurden auch größere Mengen Estersäure nach der zweiten Methode hergestellt.

Herstellung des Dihydrophthalsäuredimethylesters.

Grundbedingung für das Gelingen der Reaktion, d. h. der Überführung der Dihydrophthalsäure in den Diester, ist bei der folgenden Methode, daß sämtliche Materialien, insbesondere der zur Verwendung kommende Methylalkohol, vollkommen wasserfrei sind.

Daher wurde die Dihydrophthalsäure zunächst auf dem Wasserbad, zuletzt im Thermostaten bei 120° von Wasser befreit. Von der sorgfältig getrockneten und fein pulverisierten Substanz wurden 50 g in einen Kolben mit der dreifachen Gewichtsmenge vollständig wasserfreien Methylalkohols versetzt. Die Säure löste sich nur teilweise auf; erst im Laufe des Prozesses trat eine vollständige Lösung ein.

In die schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit, die zur Verhütung der Erwärmung in kaltes Wasser gestellt worden war, wurde nun trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wozu etwa 2 Tage notwendig waren. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Lösung noch einen Tag verschlossen stehen gelassen.

Der Dimethylester konnte jedoch nicht ohne weiteres nach der bekannten Methode durch Eingießen der alkoholisch salzsauren Lösung in Wasser gewonnen werden, wie sich durch einen Versuch zeigte. Denn beim Einfließenlassen eines kleinen Teils der Lösung in Wasser trat die erwartete Ausscheidung des Esters nicht ein, das Wasser wurde vielmehr nur leicht getrübt.

Dies läßt sich nur so erklären, daß der Dihydrophthalsäuredimethylester sehr leicht löslich ist in Alkohol und daher durch Wasser nur in geringem Maße ausgeschieden werden kann.

Es war auch nicht möglich, den Ester direkt durch Ausäthern zu gewinnen, weil sich der zugegebene Äther in der relativ großen Menge Methylalkohol immer wieder auflöste.

Ebensowenig gelang die Gewinnung dadurch, daß die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wurde, weil die vorhandene Salzsäure den Ester verseifte und daher unveränderte Dihydrophthalsäure hinterblieb.

Ich verfuhr deshalb in der Weise, daß ich zuerst einen Teil des Methylalkohols im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff bei sehr niedriger Temperatur abdestillierte. Eine vollständige Entfernung des Alkohols ist unmöglich, da sonst schließlich die noch anwesende HCl Verseifung bewirkt hätte.

Zurück blieb eine braune, ziemlich dicke Flüssigkeit, aus der sich beim Eingießen in Wasser der Ester in Form eines braunen Öles abschied.

Zur Entfernung nicht esterifizierter oder nur halb esterifizierter Säure wurde die Lösung genau mit Pottasche neutralisiert und der unveränderte Ester mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen desselben blieb ein etwas braun gefärbter, öliger Körper zurück, dessen Menge 30 g betrug. Zur Reinigung wurde er im Vakuum destilliert.

Die Destillation verursachte anfangs durch heftiges Stoßen einige Schwierigkeiten; später ging jedoch der Diester unter Durchleiten von Wasserstoff vollständig klar über. Bei 11 mm Druck destillierte der größte Teil des Esters bei 140° über.

Astié, der die Destillation des Dimethylesters unter gewöhnlichem Druck vornahm, konstatierte einen Siedepunkt von 250 bis 260°.

Das Auftreten eines Geruches nach Benzoesäureester, das Gräbe und Born bei Herstellung ihres Diesters beobachtet hatten, konnte ich ebensowenig wie Astié konstatieren.

Es zeigten auch die Resultate der Elementaranalyse, daß hier tatsächlich der von Astié beschriebene Dimethylester der Dihydrophthalsäure vorlag.

Die Verbrennuug ergab folgende Zahlen:

0,3213 g Substanz ergaben: 0,7170 g CO_2 u. 0,1780 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:
für C = 60,86%	C = 61,22%
H = 6,16 „	H = 6,12 „

Nach der eben beschriebenen Methode wurde noch eine größere Menge Dihydrophthalsäureester hergestellt, so daß 70,5 g des Diesters zur Verfügung standen.

Dieser Dihydrophthalsäuredimethylester wurde, wie im folgenden beschrieben, durch Verseifung einer Methylgruppe in die Estersäure resp. das estersaure Salz übergeführt.

Halbverseifung des Dimethyldihydrophthalsäureesters.

Zur Halbverseifung des Dihydrophthalsäuredimethylesters wurde zu einer Lösung von 20 g Diester in 50 cm³ Alkohol die berechnete Menge alkoholischen Kalis (5,71 g) langsam aus einer

Bürette zutropfen lassen. Der Gehalt des alkoholischen Kalis war durch Titration bestimmt worden und betrug pro cm^3 0,0912 g. Die Flüssigkeit, die anfangs ganz farblos war, färbte sich bei Zugabe von Kali erst rosa, dann rot und nahm zuletzt eine dunkelbraune Färbung an. Die Lösung erwärmte sich unmerklich. Gleich anfangs trat eine leise Trübung auf, die allmählich stärker wurde, bis dann ein flockiger Niederschlag auftrat. Zugegeben wurden 57,3 cm^3 alkoholisches Kali.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat einige Zeit auf dem Wasserbade bei ganz gelinder Erwärmung (50°) erhitzt. Darauf wurde ebenfalls bei möglichst niedriger Temperatur der Alkohol im Kohlensäurestrom verdampft. Der Rückstand, bestehend aus Estersalz, Kaliumkarbonat, eventuell unverändertem Diester und dihydrophthalsaurem Kalium, wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther ausgezogen, um unverseiften Ester zu entfernen, und darauf auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren zur Trockene verdampft. Zurück blieb eine schmierige braune Masse.

Zur Isolierung des Estersalzes wurde sie mit absolutem Alkohol versetzt und, da sich das Estersalz schwer löste, über Nacht unter einer Glasglocke stehen lassen. Die braune Lösung wurde von dem unlöslichen Salz abfiltriert und aus ihr der Alkohol auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom abdestilliert. Zurück blieb eine hellbraune durchsichtige Masse von honigartiger Konsistenz.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Salzrückstand ließ sich durch Salzsäure nur eine kleine Menge von Dihydrophthalsäure abscheiden.

Die Ausbeute aus 20 g Ester an Esterkaliumsalz betrug 10 g, außerdem wurden 6 g Diester zurückgewonnen.

Herstellung des Estersalzes durch direkte Esterifizierung.

Da bei dieser Methode sehr viel Methylalkohol verbraucht wird, und außerdem die Verarbeitung lange Zeit beansprucht, so wurde versucht, die Estersäure direkt durch Halbesterifikation der Säure zu erhalten.

Ein Vorversuch, den ich angestellt hatte, um besonders die dabei auftretenden Erscheinungen zu studieren, belehrte mich, daß diese Darstellungsweise von Vorteil gegenüber der vorher beschriebenen ist. Daher wurde die Hauptmenge der Dihydrophthalsäure wie folgt behandelt.

Im ganzen wurden 300 g Säure verarbeitet.

Es wurden je 100 g Dihydrophthalsäure mit 150 g Methylalkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure im Kolben am Rückflußkühler sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Säure löste sich erst allmählich beim Erhitzen auf, war aber am Schluß der Operation vollständig in Lösung gegangen. Darauf wurde auf dem Wasserbade etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert, die zurückgebliebene Lösung, die etwas gelb gefärbt war, in Wasser gegossen, wobei sich aus der anfangs nur trüben Flüssigkeit ein gelbliches Öl abschied.

Zur Trennung des gleichzeitig entstandenen Diesters von der Estersäure wurde das mit Wasser versetzte Produkt mit fester Pottasche neutralisiert; dadurch ging der größte Teil des Öles, das demnach der Hauptsache nach aus Estersäure bestand, in Lösung. Sie wurde von dem ungelöst gebliebenen Diester durch Ausäthern befreit. Dieser letztere wurde nach Verdampfen des Äthers durch Verseifung in Dihydrophthalsäure zurückverwandelt, die dann zur Herstellung neuer Mengen Estersalz nach dieser Methode verwendet wurde.

Die ausgeätherte wässerige Lösung wurde sodann auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem Rückstand das Estersalz durch absoluten Alkohol ausgezogen, um es von dem noch vorhandenen Kaliumsalz der Dihydrophthalsäure zu trennen.

Von 100 g Dihydrophthalsäure wurden auf direktem Wege allerdings nur 65 g Estersalz erhalten; der Rest war als Diester und unveränderte Dihydrophthalsäure zurückgewonnen worden. Das auf diese Weise hergestellte Estersalz glich in Farbe und Konsistenz genau dem nach der ersten Methode hergestellten.

Um auch die Eigenschaften der freien Estersäure kennen zu lernen, und dieselbe zu analysieren, wurde aus einem Teil der Lösung des Estersalzes in Wasser die Estersäure durch Zusatz

von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:

0,4351 g Substanz lieferten:

0,9377 g CO_2 und 0,2007 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:
C = 58,77 %	C = 59,34 %
H = 5,13 „	H = 5,49 „

Ausführung der Elektrolyse.

Zu den Elektrolysen diente der von Hofer[1]) zur elektrolytischen Zerlegung organischer Salze konstruierte Apparat. Wie bei allen derartigen Versuchen wurden auch hier die Lösungen des Estersalzes und des essigsauren Kaliums in einer Konzentration 1,5 : 1 angewendet.

Die Anodenflüssigkeit wurde in der Weise hergestellt, daß auf je 1 Molekül Estersalz 3 Moleküle essigsaures Kalium kamen, wozu also 25 g der Estersalzlösung und 33,05 g der Kaliumacetatlösung notwendig waren.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer 40 %igen wässerigen Kaliumkarbonatlösung. Während der Elektrolyse wurde CO_2, das in einem Thieleschen Apparat entwickelt wurde, durch die Karbonatlösung geleitet, um das entstandene Ätzkali wieder in Karbonat zu verwandeln.

Die Anode bestand aus einem 1,2 mm starken, am Ende aufgerollten Platindraht. Seine von der Lösung benetzte Oberfläche betrug 1 qcm. Die bei den Versuchen angegebenen Stromstärken bedeuten also auch die Stromdichten pro qcm.

Die bei der Elektrolyse an den Anoden auftretenden Gase wurden in der Gassammelflasche aufgefangen und in den Hempelschen Apparaten untersucht.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 27, 461.

Elektrolyse einer Mischung des Esterkaliumsalzes der Dihydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium.

Der erste Versuch wurde, um die Erscheinungen bei der Elektrolyse studieren zu können, ohne zuviel Estersalz verlieren zu müssen, in einem kleinen Apparat ausgeführt.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus 15 g Estersalz und 20,05 g essigsaurem Kalium in 23 g Wasser gelöst. Als Kathodenflüssigkeit diente wie schon angegeben 40%ige K_2CO_2-Lösung.

Stromstärke 1,5 Amp.

Die aufgefangenen Gase hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
CO_2	77,4%	77,7%
O	0,9 „	0,1 „
CO	2,1 „	1,2 „
C_2H_6	15,3 „	14,1 „

Im Laufe der Elektrolyse färbte sich der Elektrolyt etwas stärker braun und schon nach kurzer Zeit bildete sich an der Oberfläche ein dunkles Öl, das nach dreistündiger Elektrolyse mittels Scheidetrichter abgehoben wurde. Da der Elektrolyt etwas sauer reagierte, wurde er vor der weiteren Elektrolyse in einem Kolben bis zur schwach alkalischen Reaktion mit fester Pottasche geschüttelt und abermals elektrolysiert. Die dann noch entstandenen kleinen Mengen Ester wurden mit Äther ausgezogen und die ätherischen Lösungen, da sie schwach sauer reagierten, mit einer $KHCO_3$-, zuletzt mit einer K_2CO_3-Lösung geschüttelt bis zur neutralen Reaktion. Nach Entfernung der K_2CO_3-Lösung und dem Trocknen des Öles mit $CaCl_2$ wurde der Äther abdestilliert. Es blieb eine unangenehm riechende, dunkle Flüssigkeit zurück in einer Menge von 3 g.

Da bei der Elektrolyse wie erwartet die Bildung eines Esters eintrat, wurde, um eine genügende Menge davon zu erhalten, der Versuch in größerem Maßstabe wiederholt.

In diesem Falle war die Anodenflüssigkeit hergestellt aus 44,95 g Estersalz und 60,2 g Kaliumacetat in 69,8 g H_2O gelöst.

Stromstärke 1,5 Amp.

Die aufgefangenen Gase hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
CO_2	79,4 %	80,1 %
O	0,5 „	0,4 „
CO	0,8 „	0,8 „
C_2H_6	14,36 „	14,46 „

Aus der Gasanalyse ist also ersichtlich, daß auch aus dem Estersalz CO_2 abgespalten wurde, denn die dem Äthan entsprechende Menge Kohlensäure würde nur etwa 29 % betragen, während bei der Gasanalyse fast 80 % gefunden wurden.

Ferner kann man aus der geringen Sauerstoffmenge entnehmen, daß eine Regeneration der Estersäure kaum eintritt.

Der Elektrolyt reagierte nach Entnahme des Gases schwach alkalisch. Die entstandene Ölschicht wurde nach Verlauf von $3^1/_2$ Stunden abgehoben. Zum Filtrate fügte ich noch die nötige Menge der Mischung aus Estersalz und essigsaurem Kalium, um den Apparat wieder entsprechend zu füllen. Darauf wurde die Elektrolyse weiter fortgesetzt. Die Gase wiesen die folgende Zusammensetzung auf:

	I	II
CO_2	76,6 %	77,2 %
O	0,4 „	0,3 „
CO	0,8 „	0,6 „
C_2H_6	16,9 „	17,7 „

Der Elektrolyt reagierte schwach sauer. Der entstandene Ester wurde abgehoben und da er ebenfalls sauer reagierte, mit einer $KHCO_3$-, zuletzt mit einer K_2CO_3-Lösung geschüttelt.

Nach Neutralisation des Elektrolyten mit fester Pottasche und abermaliger Zugabe von frischer Menge der Mischung wurde die Elektrolyse fortgesetzt und dabei die folgenden Gasanalysen erhalten:

	I	II	III	IV
CO_2	83,0 %	80,7 %	79,2 %	80,9 %
O	0,4 „	0,2 „	0,3 „	0,3 „
CO	0,8 „	0,8 „	0,8 „	0,8 „
C_2H_6	9,98 „	14,76 „	15,36 „	14,21 „

Auch bei dieser Elektrolyse nahm der Elektrolyt eine schwach saure Reaktion an. Er wurde deshalb in derselben Weise behandelt wie schon oben beschrieben und schließlich zur Entfernung des teilweise in der Flüssigkeit in feinen Tröpfchen suspendierten Esters mit Äther ausgezogen. Der Elektrolyt wurde dann auf dem Wasserbade unter Durchleiten von trockener Luft wieder vom Äther befreit und abermals elektrolysiert. Die entstandenen Gase zeigten keine wesentlich geänderte Zusammensetzung:

	I	II
CO_2	79,8 %	82,2 %
O	0,4 „	0,3 „
CO	1,0 „	0,9 „
C_2H_6	12,5 „	14,3 „

Der Versuch wurde dadurch, daß die Anode das Pergamentpapier zerstörte, vorzeitig unterbrochen.

Die teils mittels Scheidetrichter abgehobenen teils mit Äther ausgezogenen Ölschichten von sämtlichen Elektrolysen wurden vereinigt und da sie noch schwach sauer reagierten, mehrmals mit einer $KHCO_3$-, zuletzt mit einer Pottaschelösung geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet und der Äther verdampft. Zurück blieben 26 g Öl.

Um die dem elektrolytisch gewonnenen Ester zu Grunde liegende Säure kennen zu lernen und zugleich nähere Anhaltspunkte für die weitere Verarbeitung zu gewinnen, mußte ich das Öl verseifen. Da jedoch, wie eine kleine Prüfung ersehen ließ, bei der großen Schwierigkeit, die Säure zu reinigen und zur Kristallisation zu bringen, ein befriedigendes Resultat nicht mit Sicherheit zu erwarten war, wurde nur ein Teil des Elektrolytenproduktes verseift, die Hauptmenge suchte ich, wie später beschrieben wird, schon vor der Verseifung durch Wasserdampfdestillation und Fraktionierung zu reinigen.

Die Verseifung und Untersuchung des vollkommen neutralen und getrockneten Öles gestaltete sich folgendermaßen:

5 g des Elektrolytenproduktes wurden mit überschüssigem 10%igen alkoholischen Kali versetzt und etwa zwei Stunden auf

dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols im CO_2-Strom wurde der braunne Rückstand mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung unverseiften Esters ausgeäthert und nach dem Abfiltrieren einiger unlöslicher Harzteilchen vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropäolinreaktion versetzt und fünfmal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein dunkelbrauner harziger Körper zurück, der sich weder durch Aufstreichen auf Ton noch durch Behandeln mit Aceton von den Harzen befreien ließ. Dagegen löste sich nach öfterem Auskochen des harzigen Körpers mit Wasser ein Teil auf, während ein festes Harz zurückblieb. Aber nach dem Erkalten der Lösungen schied sich die Säure wieder harzig aus. Außerdem scheint die Säure sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, da selbst nach dem Ausäthern der Lösung nur kleine Spuren Säure zurückgewonnen werden konnten. Auch in dem zurückgebliebenen Harz war keine Säure mehr vorhanden. Denn nach dem Behandeln mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillates hinterließ der ätherische Auszug nach dem Verdunsten des Äthers ein kaum sichtbares Harz.

Da sich mit diesen kleinen Mengen Säure, die auch nach dem abermaligen Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser nicht rein erhalten werden konnten, eine weitere Untersuchung nicht lohnte, wurde die Hauptmenge in Angriff genommen, die ich, wie schon bemerkt, vor der Verseifung zu reinigen suchte.

Das Elektrolysenprodukt wurde zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein gelbliches Öl überging, während im Kolben harzige Massen zurückblieben, deren Untersuchung später beschrieben ist. Das Destillat wurde viermal mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verdampft. Zurück blieb ein gelbliches Öl in einer Menge von 8 g.

Eine weitere Reinigung des erhaltenen Produktes suchte ich durch Vakuumdestillation zu erreichen, wobei zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde.

Bei einem Druck von 15 mm destillierten von 50—70° C kleine Anteile (etwa $^1/_2$ g) eines gelblichen Öles über. Bei 100° C ging ein fast vollkommen farbloses Produkt über in einer Menge von 4 g. Der Rest, etwa 1 g, wurde bei 123° C erhalten. Bei 130° C trat Zersetzung ein, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Im Fraktionierkolben blieb ein brauner harziger Rückstand, welcher 1,5 g wog.

Von der Fraktion, die bei 100° C überging, wurden zwei Elementaranalysen ausgeführt.

0,3333 g Substanz ergaben

0,8396 % CO_2
und 0,2096 „ H_2O,

daraus erhält man für

C = 68,69 %
und H = 6,99 „

Ferner ergaben 0,3509 g Substanz

0,8802 g CO_2
und 0,2263 g H_2O.

Daraus ergeben sich

68,41 % C
und 7,16 „ H.

Da aus der bei der Elektrolyse ausgeführten Gasanalyse wegen des großen Gehalts der Anodengase an Kohlensäure gegenüber Äthan geschlossen werden mußte, daß ein synthetischer Vorgang erfolgte und außerdem die Substanz eine alkalische Permanganatlösung entfärbte, so war nach dem Beispiel ähnlicher Elektrosynthesen der Hydrotoluylsäuremethylester als synthetisches Produkt zu erwarten. Für diesen ergeben sich folgende Werte:

C = 71,05 %
H = 7,89 „

Vergleicht man diese Zahlen mit den oben angeführten, so ergibt sich bei ungefähr gleichem Wasserstoffwert eine große Abweichung hinsichtlich des Kohlenstoffs.

Die Annahme, daß während der Elektrolyse der entstandene Ester zu Toluylsäureester oxydiert worden sei, würde sogar einen noch höheren Kohlenstoffgehalt, nämlich 72 %, ergeben, so daß also aus diesen Analysen die Zusammensetzung des elektrolytisch gewonnenen Esters nicht ermittelt werden konnte. Er wurde deshalb mit alkoholischem Kali verseift.

Nach Verdampfen des Alkohols wurde der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure die Säure in Form eines braunen Harzes abgeschieden und auf einem Tonteller abgepreßt. Da die Säure noch sehr braun gefärbt war, wurde sie aus Wasser umkristallisiert. Ich erhielt dadurch rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 100° C.

Zur Analyse wurde die Säure nochmals aus Wasser umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt sich nur wenig änderte.

0,2023 g Substanz ergaben

0,5092 g CO_2
und 0,1057 g H_2O,

woraus sich für C = 68,35 % und für H = 5,9 % ergeben.

Berechnet man den theoretischen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Hydrotoluylsäure bzw. der Toluylsäure, so ergeben sich folgende Werte:

69,57 % C bzw. 70,59 % C
7,25 „ H „ 5,88 „ H.

Es zeigt sich also hier ebenfalls eine große Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten.

Um einen Einblick in die Zusammensetzung der Säure zu erhalten, versuchte ich Derivate davon herzustellen. Ein kleiner Teil Säure wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Beim Zugeben des Broms zu der Säure trat jedoch keine Entfärbung ein, auch zeigte die Substanz nach dem Verdunsten des $CHCl_3$ genau denselben Schmelzpunkt wie vorher.

Dagegen wurde eine alkalische Permanganatlösung momentan entfärbt.

Bei dem Versuch, das Natriumsalz herzustellen durch Behandeln der Säure mit Soda, löste sich ein Teil glatt auf, während ein gelblich gefärbtes Harz ungelöst zurückblieb. Dies war um so merkwürdiger, als die Substanz vollkommen weiß aussah. Man kann annehmen, daß das entstandene Harz von einer Zersetzung herrührte, die die Substanz beim Behandeln mit Soda erfuhr.

Beim Ansäuern der Sodalösung mit HCl fielen wieder rein weiße Kristalle aus, so daß also entweder nur eine teilweise Verharzung eingetreten war oder ein Gemisch zweier Säuren vorlag, von denen die eine mit Soda verharzt wird, während die andere unangegriffen bleibt.

Durch fortgesetztes Umkristallisieren aus Wasser ließ sich aber eine Trennung nicht erzielen, denn die erhaltenen Kristallisationen wiesen immer den gleichen Schmelzpunkt auf.

Dagegen fand sich in Benzin ein geeignetes Lösungsmittel. Schon bei der ersten Kristallisation erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz, der, wie schon oben bemerkt, 100° betrug, auf 105° und stieg allmählich bei öfterem Umkristallisieren, bis er zuletzt bei 120—121° konstant blieb. Die niedriger schmelzenden Kristallisationen entfärbten Permanganatlösung, nur nahm dieses Entfärbungsvermögen mehr und mehr ab, bis zuletzt, als der Schmelzpunkt konstant geworden war, überhaupt keine Entfärbung mehr eintrat.

Aber auch die Mutterlauge, die während der Umkristallisation ein starkes Reduktionsvermögen besaß, entfärbte am Schlusse $KMnO_4$-Lösung nicht mehr, vielmehr wurden nach dem Eindampfen derselben auf dem Wasserbade genau dieselben Kristalle wie oben erhalten, die denselben Schmelzpunkt von 121° zeigten.

Aus diesem Verhalten geht also deutlich hervor, daß hier tatsächlich ein Gemisch zwischen einer hydrierten und einer nicht hydrierten Säure vorlag und daß die erstere während der Behandlung mit Benzin allmählich oxydiert oder entfernt wurde, denn am Schlusse der Kristallisation findet keinerlei Entfärbung von Permanganatlösung mehr statt.

Dieses Verhalten entspricht ganz dem, wie es Ossian Aschan[1]) bei der Umkristallisation von Dihydrobenzoesäure beobachtet hatte: es erhöht sich dabei allmählich der Schmelzpunkt und schließlich wird reine Benzoesäure erhalten.

Daß die bei meiner Untersuchung schließlich gewonnene Säure ebenfalls Benzoesäure ist, wird nicht nur durch den Schmelzpunkt bewiesen, sondern ergibt sich aus dem Vergleich mit reiner Benzoesäure und durch eine Elementaranalyse.

0,2818 g Substanz ergaben

0,7090 g CO_2
und 0,1263 g H_2O.

Daraus berechnet sich für

C = 68,63 %
H = 4,98 „

Für Benzoesäure erhält man

C = 68,85 %
H = 4,92 „

Daß in dem Elektrolysenprodukt tatsächlich ein Gemisch von Dihydrobenzoesäure und Benzoesäure vorgelegen hat, ergibt sich direkt, wenn man die Analysenresultate des Elektrolysenproduktes vor der Behandlung mit Benzin vergleicht mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge der Dihydrobenzoesäure resp. Benzoesäure.

Damals wurden erhalten für

C = 68,35 %
H = 5,90 „

Für Dihydrobenzoesäure ergeben sich für

C = 67,74 %
H = 6,45 „

Für Benzoesäure erhält man für

C = 68,85 %
H = 4,92 „

---

[1]) Ann. 271, 234.

Man sieht also, daß die früher gefundenen Werte ungefähr in der Mitte stehen zwischen den Werten für Benzoesäure und Hydrobenzoesäure.

Nun wurde auch die bei der Elementaranalyse des durch Fraktionierung im Vakuum gereinigten Elektrolysenproduktes erhaltenen Werte einigermaßen erklärlich. Die Analysen hatten im Durchschnitt 68,50 % C und 7,07 % H ergeben.

Der Benzoesäuremethylester hat einen Kohlenstoffgehalt von 70,59 % und einen Wasserstoffgehalt von 5,88 %, während beim Dihydrobenzoesäuremethylester die entsprechenden Werte 69,56 % C und 7,25 % H betragen. Allerdings ist der Kohlenstoffgehalt im analysierten Ester etwas geringer, als dem Mittelwert zwischen beiden Analysen entspricht. Der Wasserstoffgehalt aber fügt sich zwischen den der beiden Ester ein; er ist zwar etwas höher als das Mittel, was wohl davon herrührt, daß der destillierte Ester nicht ganz wasserfrei gewesen ist. Damit würde sich auch das Manko im Kohlenstoffgehalt ungezwungen erklären.

Aus diesen Tatsachen und im Zusammenhalt mit der Aschanschen Beobachtung über das Verhalten von Mischungen von Dihydrobenzoesäure und Benzoesäure kann also mit Sicherheit gefolgert werden, daß die in der analysierten Fraktion vorliegenden Elektrolysenprodukte Dihydrobenzoesäure- und Benzoesäuremethylester waren.

Untersuchung des Rückstandes bei der Wasserdampfdestillation.

Die bei der Wasserdampfdestillation des Elektrolysenproduktes zurückbleibende braune harzige Masse wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali am Rückflußkühler verseift, darauf der Alkohol abgedampft und der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Ausziehen mit Äther wurden nur geringe Mengen unverseifter Substanz entfernt. Die tiefbraune wässerige Lösung schied beim Stehen kleine Harzteilchen ab; eine größere Abscheidung konnte durch fraktionierte Fällung mit H_2SO_4 erreicht werden.

Nach dem Abfiltrieren der Harze wurde die noch immer braun gefarbte Lösung mit Schwefelsäure bis zur Tropäolin-

reaktion angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Verdampfen desselben blieb ein brauner harziger Körper zurück, der sich auf keine Weise von den Schmieren befreien ließ, auch nicht durch Aufstreichen auf Ton und Anwendung von Chloroform und Aceton.

Dagegen schieden sich nach langem Stehen im Vakuum-Exsikkator aus der harzigen Masse feine glänzende Nadeln aus, die mit einer Pinzette vorsichtig abgenommen und auf einem Tonscherben abgepreßt wurden. Der Schmelzpunkt von 121° C zeigte, daß auch hier Benzoesäure vorlag, deren Ester wahrscheinlich bei der Wasserdampfdestillation von dem Harz zurückgehalten wurde.

Zum Schlusse wurde noch geprüft, ob in dem von den Elektrolysen übrig gebliebenen Elektrolyten noch saure Produkte vorhanden sind. Als solche kommt hauptsächlich Phthalsäure in Betracht, die möglicherweise durch Oxydation von Dihydrophthalsäure hätte entstehen können.

Nach dem Ansäuern der Elektrolyten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropäolinreaktion und Ausäthern derselben blieb nach Verdampfen des Äthers ein braunes Öl zurück, das mit überschüssigem Kali verseift wurde. Die durch H_2SO_4 abgeschiedene Säure wurde auf einem Tonteller abgepreßt und hatte nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 215°, war also Dihydrophthalsäure, die bei der Elektrolyse nicht zersetzt worden war. Phthalsäure war keine mehr vorhanden, wie durch die von Gräbe und Born angegebene Reaktion nachgewiesen wurde.

Mit dem Estersalz der Dihydrophthalsäure und dem essigsauren Kalium war also ein synthetisches Produkt nicht erhalten worden, sondern merkwürdigerweise ein Gemisch von Benzoesäure und Hydrobenzoesäure.

Es wäre nun möglich, daß bei Anwendung von buttersaurem oder valeriansaurem Kalium, deren elektrolytische Reste wie aus früheren Untersuchungen unseres Laboratoriums hervorgeht, ebenfalls sehr gut synthetisch reagieren, die gewünschte Reaktion wenigstens teilweise erfolgt und außerdem könnten die gleichzeitig entstehenden flüssigen Kohlenwasserstoffe Hexan bzw. Oktan

noch eine günstige Wirkung auf die Ausbeute ausüben, da sie die gebildeten Elektrolysenprodukte sofort lösen und einer Zersetzung durch den Strom entziehen würden.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Dihydrophthalsäure mit buttersaurem Kalium.

Anode: 40 g Esterkaliumsalz und 68,8 g buttersaures Kalium, beide in Wasser gelöst, im Verhältnis 1,5 : 1. Auf je 1 Mol. Estersalz kamen 3 Mol. buttersaures Kalium.

Kathode: 40%ige Kaliumkarbonatlösung.

Stromstärke: 2 Amp. Dauer: 3 Stunden.

Die Gase hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
CO_2	78,9 %	81,9 %
CxH_2x	14,7 „	11,6 „
O	0,3 „	0,6 „
CO	0,4 „	0,4 „

Die große Menge von Kohlensäure gegenüber dem Sauerstoffgehalt des Gases wird auch hier darauf schließen lassen, daß das Esterkaliumsalz sich bei der Elektrolyse unter Abspaltung von CO_2 beteiligt hat.

Im Laufe der Elektrolyse schied sich eine kleine braune Ölschicht ab, welche sauer reagierte. Sie wurde bis zur neutralen Reaktion mit $KHCO_3$-Lösung geschüttelt. Auch der Elektrolyt mußte durch Zugabe von festem K_2CO_3 wieder neutralisiert werden, bevor von neuem elektrolysiert werden konnte.

Die dabei erhaltenen Gasanalysen lieferten folgende Werte:

	I	II	III
CO_2	84,8 %	85,6 %	84,3 %
CxH_2x	9,9 „	9,0 „	10,6 „
O	0,5 „	0,3 „	0,5 „
CO	0,3 „	0,3 „	0,4 „

Die aus den Elektrolysen erhaltenen Ölschichten sowie die ätherischen Auszüge des Elektrolyten wurden vereinigt, nochmals

mit einer $KHCO_3$-, zuletzt mit einer K_2CO_3-Lösung geschüttelt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieben 6,5 g eines dunkelbraunen Öles zurück.

Da die direkte Verseifung des Elektrolytenproduktes nach der bei früherer Untersuchung gemachten Erfahrung nicht ratsam war, wurde auch hier das Öl vorher durch Wasserdampfdestillation und Fraktionierung gereinigt. Der dabei erhaltene Rückstand, der ein braunes Harz darstellte, wurde, wie später beschrieben, untersucht.

Der mit Wasserdampf übergegangene Ester wurde aus dem Destillat mit Äther ausgezogen und der Äther verdampft. Es blieb ein gelbliches dickes Öl in einer Menge von 4 g zurück, das im Vakuum fraktioniert wurde, wobei auch hier zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde.

Bei einem Druck von 12 mm destillierten von 45 bis 80° kleine Anteile eines gelblichen Öles über. Bei einer Temperatur von 90 bis 95° C wurde ein fast farbloses Produkt in einer Ausbeute von 3 g erhalten. Die Temperatur stieg dann rasch bis 140°, wo Zersetzung eintrat, weshalb die Destillation beendigt wurde. Im Fraktionierkolben blieb eine Spur Harz zurück.

Das so gereinigte Öl wurde nun mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler verseift. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Ausäthern des noch unverseiften Esters mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene, noch gelb gefärbte Säure, die alkalisches Permanganat momentan entfärbte, zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser, wobei sie rein erhalten wurde, einen Schmelzpunkt von 98°, der sich auch bei öfterem Umkristallisieren nur wenig veränderte.

Bei dem Versuch, einen kleinen Teil der Säure durch Behandeln mit Soda in das Natriumsalz überzuführen, blieb auch hier, ähnlich wie bei der Untersuchung der Säure, die bei der Elektrolyse des Estersalzes mit Kaliumacetat erhalten wurde, ein gelb gefärbtes Harz ungelöst. Es lag somit die Vermutung nahe, daß auch hier ein Gemisch einer hydrierten und einer nichthydrierten Säure vorlag, das durch Umkristallisieren aus Wasser

nicht getrennt werden konnte. Deshalb wurde die Säure, wie dies auch früher geschehen war, mit Benzin behandelt.

Dabei traten dieselben, schon früher beobachteten Erscheinungen auf, daß sich nämlich der Schmelzpunkt nach jeder Kristallisation mehr und mehr erhöhte, während zugleich das Reduktionsvermögen der Säure wie der Mutterlauge immer mehr abnahm. Schließlich wurde ein rein weißer, perlmutterglänzender Körper erhalten, der Permanganatlösung nicht mehr entfärbte und einen konstanten Schmelzpunkt von 121° C zeigte. Es war also klar, dass auch hier in dem Elektrolysenprodukt ein Gemisch von Benzoesäure und Hydrobenzoesäure vorgelegen haben mußte, aus dem während der Behandlung mit Benzin reine Benzoesäure erhalten wurde.

Das bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende braune Harz wurde durch Erhitzen mit einer überschüssigen Menge alkoholischen Kalis (3%ig) verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und der unverseifte Teil mit Äther ausgezogen. Durch fraktionierte Fällung mit Schwefelsäure konnte ein Teil der Harze entfernt werden. Dann wurde mit verdünnter H_2SO_4 bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein brauner, harziger Körper zurück, der sich weder durch Aufstreichen auf Ton noch durch Behandlung desselben mit Chloroform und Aceton von den Schmieren befreien ließ. Aber nach langem Stehen im Vakuum-Exsikkator wuchsen aus der öligen Masse feine, glänzende Nadeln heraus, die mit einer Pinzette vorsichtig abgenommen wurden. Der Schmelzpunkt von 121° C zeigte, daß auch hier Benzoesäure vorlag, die sich aus dem Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure während der Reinigung gebildet hatte.

Es konnte also auch mit buttersaurem Kalium ein synthetisches Produkt nicht erhalten werden. Trotzdem wurde noch eine Elektrolyse mit valeriansaurem Kalium ausgeführt, welches bei der Elektrolyse noch eine größere Menge flüssiger Produkte bildet, so daß dadurch die entstehenden Säurereste möglicherweise noch besser der weiteren Stromwirkung entzogen werden konnten.

Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure mit isovaleriansaurem Kalium.

Anode: 35 g Esterkaliumsalz und 66,9 g isovaleriansaures Kalium im Verhältnis 1,5 : 1 in Wasser gelöst. Molekulares Verhältnis des Estersalzes zum isovaleriansauren Kalium 1 : 3.

Kathode: 40%ige Kaliumkarbonatlösung.

Stromstärke: 2 Amp. Dauer: 4 Stunden.

Die Gasanalysen ergaben folgende Werte:

	I	II	III	IV
CO_2	77,6 %	86,7 %	88,1 %	89,7 %
C_xH_{2x}	15,1 „	9,1 „	8,1 „	7,1 „
O	2,0 „	0,4 „	0,3 „	0,4 „
CO	2,1 „	0,9 „	1,1 „	1,1 „

Im Laufe der Elektrolyse schied sich auch hier eine dunkelbraune Ölschicht ab. Die abgehobenen Ölschichten wurden mit den ätherischen Auszügen der Elektrolysen vereinigt und, da die ätherische Lösung noch schwach sauer reagierte, wurde sie mit einer $KHCO_3$-Lösung so lange geschüttelt, bis sie neutral war. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wurde dann der Äther verdampft. Die Menge des so erhaltenen Öles betrug 7,5 g.

Untersuchung des Elektrolysenproduktes.

Das ölige Elektrolysenprodukt wurde zuerst einer Wasserdampfdestillation unterworfen und dadurch eine Trennung in einen sehr leicht flüchtigen Teil und in einen braunen harzigen Rückstand erzielt.

Das nach dem Ausäthern des Destillates und Vertreiben des Äthers zurückbleibende gelbe Öl suchte ich weiter durch fraktionierte Destillation zu reinigen.

Bei einem Druck von 14 mm wurden neben einem sehr geringen Vorlauf 5 g eines fast farblosen Produktes erhalten, welches bei 90—100° destillierte, während im Kolben ein harziger Rückstand von ½ g zurückblieb.

Das bei der Elektrolyse in geringer Menge nebenher erhaltene Diisobutyl ging natürlich bei dieser Vakuumdestillation verloren.

Da die erhaltene Menge des fraktionierten Produktes zu klein war, um noch durch weitere Reinigungsoperationen gereinigt zu werden, wurde das Öl, welches nur ein Ester sein kann, mit überschüssigem alkoholischen Kali verseift, der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Verdünnte Schwefelsäure schied aus dieser Lösung eine feste, kristallinische Säure ab, welche die Permanganatreaktion zeigte, also eine hydrierte Benzolkarbonsäure war. Sie wurde auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkristallisiert. Die Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 101° C.

Schon diese Beobachtung, welche mit der bei der früher erhaltenen vollständig übereinstimmt, beweist, daß auch hier ein Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure vorliegen muß. Die beabsichtigte Synthese kam also auch unter diesen Umständen nicht zustande, es trat vielmehr ganz allein die gleiche Reaktion ein wie in den anderen Fällen.

Die weitere Behandlung des Säuregemisches mit Benzin lieferte denn auch zum Schluß einen perlmutterglänzenden Körper, der eine alkalische Permanganatlösung nicht mehr entfärbte und einen Schmelzpunkt von 121° zeigte, also Benzoesäure war.

Der bei der Wasserdampfdestillation erhaltene braune Rückstand wurde, wie früher schon angegeben, untersucht und lieferte weiter keine neuen Ergebnisse.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Dihydrophthalsäure.

Die bei den verschiedenen Elektrolysen erhaltenen Produkte werden, wie die Untersuchung lehrte, allein aus dem Estersalz gebildet, der bei der elektrolytischen Zersetzung des Kaliumacetats entstehende Rest CH_3 tritt demnach mit den elektrolytischen Resten nicht in Reaktion. Daher war es von größtem Interesse, auch eine Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure ohne Zusatz von Acetat durchzuführen, um zu erfahren, ob auch hier die Bildung der gleichen Produkte eintritt. Schon die Gasanalyse zeigte jedoch, daß hier ein ganz anderer Vorgang eintritt. So wurde z. B. folgende Zusammensetzung des aufgefangenen Gases gefunden:

CO_2	70,6 %
O	20,5 „
CO	8,9 „

Der hohe CO- resp. O-Gehalt deutet also darauf hin, daß hier teilweise Zersetzung, teilweise die für organische Säuren charakteristische Säureregeneration eingetreten war. Nach kurzer Elektrolyse war der Elektrolyt schon stark sauer geworden. Außerdem trat auch nach längerer Elektrolyse der stets wieder neutralisierten Lösung nicht die Spur eines Öles auf und auch durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung ließ sich kein Ester gewinnen.

Es ergibt sich also auch aus diesem Beispiel wieder die große Bedeutung, welche dem essigsauren Kalium resp. den fettsauren Salzen bei der Elektrolyse mit Estersalzen zukommt. Eine Synthese konnte allerdings, wie dies bei den Esterkaliumsalzen von Säuren der Fettreihe bzw. solchen aromatischen Säuren, welche die Karboxyle in einer längeren Seitenkette enthalten, der Fall war, bei der Elektrolyse des Estersalzes der Dihydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium nicht erreicht werden.

Wenn nun auch eine Synthese nicht stattfindet, so läßt sich doch durch die Anwendung von Kaliumacetat ein Zersetzungsprodukt erhalten, während dies bei Abwesenheit von Kaliumacetat nicht möglich ist, obgleich hier das Estersalz eigentlich in einer höheren Konzentration vorliegt als in der Mischung mit Kaliumacetat.

Dies läßt sich nur so erklären, daß bei Zusatz der fettsauren Salze die Elektrolysenprodukte durch die gleichzeitig entstehenden gasförmigen bzw. flüssigen Kohlenwasserstoffe vor weiterer Zersetzung durch den elektrischen Strom geschützt werden.

Ganz besonders lehrreich war noch ein Versuch, bei dem das Esterkaliumsalz der nichthydrierten Phthalsäure mit essigsaurem Kalium elektrolysiert wurde.

Dabei wurde z. B. folgende Gasanalyse erhalten:

CO_2	78,1 %
O	5,1 „
CO	0,5 „
C_2H_6	13,9 „

Auch hier tritt, wie der hohe Sauerstoffgehalt anzeigt, hauptsächlich nur Regeneration der Säure ein. Der Elektrolyt mußte während der Elektrolyse fortwährend mit Kaliumkarbonat neutralisiert werden. Außerdem konnte auch hier weder während der Elektrolyse noch durch Ausäthern des alkalisch gemachten Elektrolyten die geringste Spur eines Esters gewonnen werden, trotzdem bis auf die Wasserstoffatome genau dieselbe Molekularkonzentration wie bei dem Estersalz der Dihydrophthalsäure vorhanden ist.

Daraus erhellt also ohne weiteres, daß auch die Hydrierung der Phthalsäure von großem Einfluß für die Bildung des Elektrolysenproduktes ist.

Die hydrierte Phthalsäure bzw. ihr Estersalz reagiert daher bei der Elektrolyse zwar nicht nach dem Schema des estersauren Kaliums, wohl aber wie eine Anzahl höherer fettsauren Salze, bei denen — neben dem synthetischen Prozeß — der Hauptvorgang in der Bildung ungesättigter Verbindungen besteht.

Diese Tatsache steht auch im Einklang mit der Theorie, wonach ein Gemisch von Hydrobenzoesäure und Benzoesäure nur bei der Elektrolyse von Dihydrophthalsäure entstehen konnte, wie dies im theoretischen Teil ausgeführt ist.

Da also unter diesen Bedingungen mit der Dihydrophthalsäure keine Synthese zu erzielen war, versuchte ich, ob nicht eine stärker hydrierte Phthalsäure die gewünschte Elektrosynthese eingeht. Als solche wurde die am leichtesten zugängliche Δ_2 Tetrahydrophthalsäure gewählt.

Herstellung der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure.

Zur Darstellung der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure verfuhr ich nach den Angaben von Astié, wonach Phthalsäureanhydrid mit Soda in Wasser gelöst und mit Natriumamalgam gekocht wird. Nach dessen Untersuchung verläuft die Reduktion am besten, wenn man mit kleinen Mengen, etwa 5 g Anhydrid, arbeitet. Da ich jedoch eine größere Menge von Tetrahydrophthalsäure benötigte, ging ich von 20 g Anhydrid aus. Abgesehen von der längeren

Zeit, welche die Reduktion beanspruchte, verlief die Reaktion in der gleichen Weise und mit derselben Ausbeute, wie sie Astié erhalten hat.

Es wurden in einer Anzahl Kolben je 20 g Phthalsäureanhydrid mit 40 g kristallisierter Soda in 140 g Wasser gelöst, dazu 600 g 3%iges Natriumamalgam gegeben und am Rückflußkühler gekocht, bis alles Amalgam verschwunden war, wozu etwa 6 Stunden nötig waren. Darauf wurde von dem Quecksilber abgegossen, die Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure mit verdünnter HCl bis zur schwachsauren Reaktion versetzt und der entstandene Niederschlag nach eintägigem Stehen abfiltriert. Die durch verdünnte H_2SO_4 abgeschiedene Säure wurde abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Diese Säure ist jedoch noch nicht rein, sondern sie enthält eine kleine Menge Δ_4 Tetrahydrophthalsäure, von der sie erst getrennt werden muß.

Dies wird nach Astié durch Behandeln mit Acetylchlorid erreicht, welches die Δ_2 Säure schon in der Kälte in das Anhydrid verwandelt und auflöst, während die Δ_4 Säure nicht angegriffen wird.

Es wurden in eine Anzahl Pulverflaschen mit Glasstopfen je 50 g der sorgfältig getrockneten und fein pulverisierten Säure gegeben, und dazu die $3^1/_2$ fache Menge Acetylchlorid hinzugefügt. Anfangs trat eine geringe Entwicklung von Salzsäuredämpfen auf, während sich gleichzeitig die Substanz teilweise auflöste. Nach eintägigem Stehen war die Säure fast vollkommen in Lösung gegangen, worauf die geringen Mengen ungelöst zurückgebliebener Δ_4 Säure abfiltriert wurden.

Vor der weiteren Verarbeitung überzeugte ich mich, ob die gewünschte Reaktion eingetreten war, indem ich einen kleinen Teil des Filtrates verdunsten ließ und den weißen Rückstand aus vollkommen trockenem Äther umkristallisierte. Der Schmelzpunkt war der des reinen Anhydrids der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure, nämlich 78°, den auch Astié angibt.

Da nach den Untersuchungen von Astié bei der Darstellung der Tetrahydrophthalsäure immer kleine Anteile von Dihydrophthalsäure sich bilden, welche entfernt werden muß, so wurde das

nach dem Verdampfen des Acetylchlorids auf dem Wasserbade zurückbleibende Anhydrid mit absolutem Äther aufgelöst und die ätherische Lösung mit kleinen Mengen einer konzentrierten Lösung von K_2CO_3 geschüttelt so lange, bis eine Probe der Ätherlösung frische Kaliumkarbonatlösung nicht mehr gelb färbte. Dadurch wird der Ätherlösung die Dihydrophthalsäure, die in der Ätherlösung als solche vorhanden war, als dihydrophthalsaures Kalium entzogen.

Nach dem Abgießen von der Salzlösung wurde der Äther verdampft und so das reine Anhydrid in kristallisiertem Zustand erhalten. Durch Umkristallisieren mit Wasser wurde es in die Säure selbst übergeführt, wobei durch Wasseraufnahme die Säure entsteht, welche sich beim Erkalten der Lösung in Form rein weißer Kristalle abschied, die den Schmelzpunkt 215° aufwies, wie dies auch Astié für die Δ_2 Tetrahydrophthalsäure angibt.

Von dieser Säure waren 200 g erhalten worden, die für die Zwecke der Elektrolyse in das Estersalz übergeführt wurden. Da die beiden Karboxylgruppen gleichwertig sind, so existiert nur eine einzige Estersäure, weshalb die Darstellung derselben der Einfachheit halber durch halbseitige Esterifizierung vorgenommen werden konnte.

Die Esterfizierung wurde nach der schon bei der Dihydrophthalsäure beschriebenen Methode durch Kochen der Säure mit Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt. 200 g Δ_2 Tetrahydrophthalsäure wurden mit 300 g Methylalkohol und 10 g konzentrierter Schwefelsäure im Kolben am Rückflußkühler sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Säure schon nach kurzer Zeit vollständig auflöste. Darauf wurde der Alkohol etwa zur Hälfte auf dem Wasserbade abdestilliert und die Lösung in Wasser gegossen. Das nach einigem Stehen abgeschiedene gelbliche Öl enthält neben der Estersäure noch Diester, zu deren Trennung feste Pottasche bis zur vollständigen Neutralisation zugesetzt wurde. Der geringe, nicht in Lösung gegangene Teil des Öles, welches natürlich Diester war, wurde mit Äther aus der Lösung entfernt und nach Verdampfen des Äthers als gelbliches Öl erhalten, das wieder auf Δ_2 Tetrahydrophthal-

säure verarbeitet wurde, um zur Herstellung neuen Estersalzes verwendet zu werden.

Die ausgeätherte Lösung wurde auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren eingedampft und aus dem Rückstand das Estersalz mit absolutem Alkohol ausgezogen. Von den angewandten 200 g Δ_2 Tetrahydrophthalsäure wurden 120 g Estersalz erhalten, das in Farbe und Konsistenz dem Esterkaliumsalz der Dihydrophthalsäure ähnlich war.

Ein kleiner Teil des Estersalzes wurde in Wasser gelöst und daraus mit H_2SO_4 die Estersäure abgeschieden und mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten desselben blieb ein gelbliches dickes Öl zurück, das auch bei längerem Stehen nicht kristallisierte.

Elektrolyse einer Mischung des Esterkaliumsalzes der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure mit Kaliumacetat.

Zur Elektrolyse diente der gleiche Apparat wie bei der Dihydrophthalsäure.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus 35 g Estersalz und 46,6 g Kaliumacetat in 54,3 g Wasser gelöst, so daß wie bei allen diesen Elektrolysen auf je 1 Mol. Estersalz 3 Mol. Acetat kamen.

Die Kathodenflüssigkeit war eine 40%ige Kaliumkarbonatlösung.

Stromstärke: 2 Amp.

Die aufgefangenen Gase hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
CO_2	78,6 %	79,8 %	80,5 %
O	0,3 „	0,6 „	0,5 „
CO	1,6 „	1,7 „	1,7 „
C_2H_6	15,5 „	14,1 „	13,6 „

Der Elektrolyt, der schon während des Versuches mit fester Pottasche neutralisiert worden war, reagierte, nachdem die Elektrolyse $3^1/_2$ Stunden fortgesetzt wurde, abermals sauer. Im Laufe der Elektrolyse hatten sich kleine Anteile eines braunen Öles abgeschieden, das nach dem Abheben, da es sauer reagierte, mit einer $KHCO_3$-Lösung geschüttelt wurde, wobei ein kleiner Teil

des Öles in Lösung ging. Durch Ausäthern des neutralisierten Elektrolyten konnte noch eine Spur Öl gewonnen werden.

Auch eine mit einer neuen Mischung durchgeführte Elektrolyse ergab keine besseren Resultate. Die Gasanalysen waren im allgemeinen die gleichen wie vorher.

	I	II	III	IV
CO_2	76,9 %	78,9 %	80,3 %	80,2 %
O	0,4 „	0,4 „	0,4 „	0,3 „
CO	0,8 „	0,8 „	0,8 „	0,9 „
C_2H_6	18,5 „	15,9 „	13,9 „	14,1 „

Die entstandene Ölschicht wurde abgehoben und wie oben behandelt. Der Elektrolyt war stark sauer geworden. Da die erhaltene Menge Öl nur ganz gering war, wurde ein neuer Versuch angesetzt, wobei diesmal auf je 1 Mol. Estersalz 4 Mol. Kaliumacetat kamen.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus 30 g Estersalz, 20 g Wasser gemischt mit 52,9 g Kaliumacetat, 35,3 g Wasser. Die Kathodenflüssigkeit war wieder eine 40%ige Kaliumkarbonatlösung.

Stromstärke: 2 Amp. Dauer: 4 Stunden.

Es wurden dabei folgende Werte erhalten:

	I	II	III	IV	V
CO_2	73,7 %	74,3 %	75,9 %	77,8 %	80,0 %
O	0,2 „	0,1 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „
CO	0,5 „	0,6 „	0,6 „	0,6 „	0,6 „
C_2H_6	21,4 „	19,9 „	19,1 „	18,0 „	17,1 „

Es entstand eine etwas größere Menge Ester, ebenso reagierte der Elektrolyt am Schlusse der Elektrolyse noch neutral.

Die aus den 3 Elektrolysen stammenden und in gleicher Weise wie oben behandelten Ölschichten wurden mit den Ätherauszügen der Elektrolyten vereinigt und nochmals mit einer $KHCO_3$-, zuletzt mit einer K_2CO_3-Lösung geschüttelt, bis die ätherische Lösung neutral reagierte und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl in einer Menge von 10 g zurück.

Da die erhaltene Menge Ester sehr gering war im Gegensatz zu dem angewandten Estersalz, konnte eine Reinigung durch Wasserdampfdestillation und Fraktionierung, die mit zu großen Substanzverlusten verbunden gewesen wäre, nicht ausgeführt werden.

Es wurde deshalb das Öl mit einer überschüssigen Menge von alkoholischem Kali (10%) versetzt und am Rückflußkühler im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Kohlensäurestrom wurde der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dabei schieden sich eine geringe Menge unverseiften Esters sowie dunkelbraun gefärbte Harzteilchen ab. Die trübe Flüssigkeit wurde filtriert und mit Äther ausgezogen, um unverseifte Anteile von Ester zu entfernen und schließlich durch Zugabe von H_2SO_4 die Säure abgeschieden. Die Flüssigkeit trübte sich nach dem Versetzen mit Schwefelsäure und erst nach einigem Stehen schied sich ein dunkles Öl ab. Es wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine dunkelbraune, schmierige Masse zurück, die eine alkalische Permanganatlösung sofort entfärbte. Da die Säure auch nach langem Stehen im Exsikkator und öfterem Umrühren mit einem scharfkantigen Gegenstand keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, und außerdem durch Lösungsmittel keine Trennung möglich war, so führte ich sie in das Na-Salz über, in der Erwartung, dabei eine Reinigung zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde sie vorsichtig mit verdünnter Sodalösung, die ich aus einer Bürette zutropfen ließ, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung neutralisiert. Die Flüssigkeit besaß tiefbraune Färbung und enthielt eine kleine Menge eines braunen Harzes, von dem abfiltriert wurde. Beim Entwässern des Filtrates im Hempel-Exsikkator blieb nur eine spröde, glasige Masse zurück, die keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Daß sie aber hydrierte Säuren enthielt, bewies das Verhalten zu Permanganat, welches momentan entfärbt wurde. Das Salz war in Wasser viel zu leicht löslich, um aus diesem Mittel umkristallisiert zu werden, ebensowenig hatte die Behandlung mit anderen Lösungsmitteln, wie Cloroform, Aceton, Benzin, Erfolg. Beim Behandeln mit Alkohol zeigte es sich, daß ein

Teil darin löslich war, während die größere Menge ungelöst zurückblieb.

Es wurde daher der feste Salzrückstand zur Trennung des löslichen vom unlöslichen Teil mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht, die Lösung filtriert und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die Lösungen, die eine rotbraune Farbe hatten, wurden vereinigt und der Alkohol verdampft. Zurück blieb ein dunkelbraunes dickes Öl in einer Menge von 2 g, der unlösliche Teil, welcher 7 g wog, war anscheinend ziemlich rein, doch konnten auch unter dem Mikroskop keinerlei Kristalle wahrgenommen werden. Beide durch Alkohol getrennten Körper entfärbten Permanganatlösung sofort.

Zunächst wurde das in Alkohol unlösliche Salz einer näheren Untersuchung unterworfen.

Ein Versuch, die aus einem kleinen Teil des Natriumsalzes in Freiheit gesetzte Säure zu reinigen, führte zu keinem Erfolg. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung entstand eine Trübung und bei längerem Stehen schieden sich gelbe Öltröpfchen ab, die mit Äther ausgezogen wurden.

Nach Verdampfen desselben blieb ein gelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit fest wurde. Es wurde auf Ton abgepreßt und dann in heißem Wasser gelöst. Die beim Erkalten abgeschiedene Säure war jedoch wieder gelb gefärbt; auch durch Aufstreichen auf Ton und Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte kein reiner Körper erhalten werden.

Unter dem Mikroskop zeigten sich eigentümliche, wie Pflanzenzellen aussehende Gebilde, doch war es ungewiß, ob hier wirkliche Kristalle vorlagen.

Ebensowenig konnte das Natriumsalz auf diese Weise gereinigt werden.

Ein kleiner Teil desselben wurde in Wasser, ein anderer in einer Mischung von Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen gelöst. Beim Erkalten schied sich ein gelber Körper aus, der, unter dem Mikroskop betrachtet, das nämliche Aussehen hatte wie die Säure. Dieselben Resultate erhielt ich, als ich das Natrium-

salz in Wasser und in einer Mischung von Wasser und Alkohol auflöste und diese Lösungsmittel verdunsten ließ.

Ich versuchte nun durch Herstellung verschiedener anderer Salze kristallisierende Produkte zu erhalten; dabei hoffte ich gleichzeitig durch fraktionierte Fällung die harzigen Bestandteile, die wahrscheinlich auch die Kristallisation verhindern, entfernen zu können.

Das Bleisalz der Säure konnte infolge seiner Unlöslichkeit auf diese Weise nicht gereinigt werden. Denn bei tropfenweiser Zugabe von Bleiacetat zu der Lösung des Natriumsalzes fiel mit den verunreinigenden Harzen auch gleichzeitig das Bleisalz aus. Ich gab vorsichtig so viel Bleiacetat hinzu, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit fast vollkommen farblos war. Darauf wurde von dem Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte, abfiltriert und ein kleiner Teil des Filtrates abermals mit Bleiacetat versetzt. Es entstand jedoch selbst bei einem Überschuß an Bleiacetat kein Niederschlag mehr. Darauf wurde die Hauptmenge des Filtrates mit HCl angesäuert, um noch vorhandene Säure zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch, daß die gesamte Säure gleichzeitig mit dem Harze ausgefallen war, da selbst durch Ausäthern des sauren Filtrates keine Spur mehr erhalten werden konnte. Der obenerwähnte Niederschlag war gelb gefärbt und vollständig unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Unter dem Mikroskop zeigte er fast dasselbe Aussehen wie die Säure.

Ebensowenig konnte ich mit $CuSO_4$ ein reines, kristallisiertes Produkt erhalten. Auch hier fiel selbst bei Zugabe von ganz geringen Mengen Kupfersulfatlösung zu der stark verdünnten Lösung des Natriumsalzes der Säure das Kupfersalz desselben mit den Harzen gleichzeitig aus. Der grüne flockige Niederschlag wurde abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Wie schon bemerkt, konnten auch bei dem auf diese Weise erhaltenen Salz keinerlei Kristalle beobachtet werden. Auch war im Filtrat, das mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert wurde, keine Säure zu konstatieren.

Wesentlich bessere Resultate erzielte ich bei Anwendung von Bariumchloridlösung. Durch dasselbe wurde nämlich bei

tropfenweiser Zugabe zu der wässerigen Lösung des Natriumsalzes zuerst der größte Teil der Harze gefällt, die sich fast vollkommen in Äther auflösten, aber kein Barium enthielten. Die von den Harzen abfiltrierte Lösung war noch gelb gefärbt, trotzdem ergab $BaCl_2$ keinen Niederschlag mehr. Durch Salzsäure wurde daraus ein hellgelbes Öl abgeschieden, das mit Äther extrahiert wurde. Nach Verjagen des Äthers blieb eine dicke, gelbe, ölige Säure zurück, die nach einiger Zeit fest wurde, aber nicht kristallinisch, sondern weich und plastisch. Auch zeigten sich unter dem Mikroskop dieselben eigentümlichen Gebilde, wie sie schon bei der ungereinigten Säure beobachtet worden waren.

Erst bei Anwendung von Kadmiumnitrat gelang mir eine Reinigung und Kristallisation in durchaus befriedigender Weise, wie ich mich durch einen Vorversuch überzeugen konnte. Zu bemerken ist, daß bei Anwendung von nur kleinen Mengen des Natriumsalzes der Säure die Abscheidung der verunreinigenden Harze rascher und vollständiger verlief; dabei traten folgende Erscheinungen auf:

Bei vorsichtiger Zugabe von $Cd(NO_3)_2$ entstand ein brauner flockiger Niederschlag, der sich jedoch nicht zu Boden setzte, sondern in der Flüssigkeit schwamm. Er wurde deshalb abfiltriert und nun schieden sich aus dem gelb gefärbten, klaren Filtrat abermals ohne weitere Zugabe von Kadmiumnitrat wieder Harzteilchen ab, die durch kräftiges Schütteln der Lösung noch vermehrt wurden. Die fraktionierte Fällung wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt war. Die erhaltenen Niederschläge waren fast vollkommen in Äther löslich und enthielten kein Kadmium. Die von den Harzen abfiltrierte Lösung ergab nun selbst mit einem Überschuß des Fällungsmittels keine Ausscheidung mehr. Salzsäure fällte daraus ein hellgelbes Öl, das mit Äther ausgezogen wurde. Nach Verdampfen desselben blieb eine dicke, ölige Säure zurück, die nach einigem Stehen im Vakuum-Exsikkator und öfterem Umrühren mit einem scharfkantigen Gegenstand zu nur wenig gelb gefärbten Kristallen erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton, wobei geringe Spuren von Harz entfernt werden konnten, suchte

ich die noch immer gelb gefärbte Säure durch Umkristallisieren weiter zu reinigen.

Ein kleiner Teil der Säure wurde mit einer geringen Menge Petroläther versetzt: es trat weder in der Kälte noch beim Erhitzen noch auch bei Anwendung eines Überschusses von Petroläther eine Lösung ein. Auch nach Verdunstenlassen des von der ungelösten Säure abgegossenen Petroläthers blieb nicht die geringste Spur einer Substanz zurück.

Ebenso unlöslich war die Säure in Benzin, etwas löslicher dagegen in Benzol, denn nach Verdunstenlassen des letzteren auf einem Uhrglase wurden kleine Kristalle erhalten, die, unter dem Mikroskop betrachtet, die Form von feinen Nadeln und Blättchen hatten.

Bei Anwendung von Aceton trat schon in der Kälte eine vollständige Lösung der Substanz gleichzeitig mit den färbenden Harzteilchen ein. Da die Säure in Aceton zu leicht löslich war, um daraus umkristallisiert zu werden, und durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels keine Reinigung erzielt worden wäre, versuchte ich die Säure durch Petroläther, in dem sie ja vollständig unlöslich war, aus der Acetonlösung abzuscheiden. Dabei zeigte es sich, daß bei vorsichtiger Zugabe von Petroläther zuerst die geringen Spuren von Harzen ausfielen, während die Säure erst mit einem Überschuß desselben als weißer, kristallisierter Körper abgeschieden wurde.

Geeigneter für die fraktionierte Fällung erwies sich als Lösungsmittel für die Säure ein Gemisch von Aceton und Petroläther. Nachdem durch öftere Wiederholung dieser Operation die geringen Mengen von Harzen gefällt waren, wurde die nun vollkommen farblose Lösung filtriert und die Säure mit einem Überschuß von Petroläther in Form von weißen glänzenden Kristallen abgeschieden. Sie wurde abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt. Nach dem Trocknen bei 120° zeigen sie einen Schmelzpunkt von 214°. Die nach Verdunsten des Filtrates erhaltenen Kristalle mußten nochmals durch fraktionierte Fällung gereinigt werden, bis auch sie rein weiß waren und einen Schmelzpunkt von 213° zeigten. Es wurden im ganzen 1,9 g Säure erhalten.

Da es bei diesen geringen Mengen vorerst nicht ratsam war, eine Elementaranalyse auszuführen, suchte ich zunächst das Molekulargewicht der Säure durch eine einfache Methode, nämlich durch Titration mit n/10 NaOH, zu ermitteln. Die Säure ging hiebei nicht verloren, sondern konnte jederzeit durch Ansäuern der alkalischen Lösung wieder gewonnen werden.

Die Titration wurde in folgender Weise ausgeführt, wobei 0,1994 g Säure angewandt wurden. Als Indikator diente Phenolphthalein. Da die Säure in Wasser viel schwerer löslich war, wie das Natriumsalz, wurde ein Überschuß von n/10 NaOH zugegeben, der dann mit n/10 HCl zurücktitriert wurde.

Die 0,1994 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 23,05 ccm n/10 NaOH oder gleich $23{,}05 \cdot 0{,}004 = 0{,}0922$ g NaOH.

Aus dieser Titration kann zuerst das Verbindungsgewicht der Säure berechnet werden nach der Proportion

$$0{,}0922 : 0{,}1994 = 40 : x$$
$$x = 86{,}5.$$

Da bei der Elektrolyse der Tetrahydrophthalsäure ein direktes Produkt mit so kleinem Molekulargewicht nicht entstehen kann, so mußte die vorliegende Säure mehrbasisch sein. Das Nächstliegende ist es, anzunehmen, daß die Säure zweibasisch ist. Das Molekulargewicht der Säure beträgt daher 173.

Nun führte ich zur Feststellung der Zusammensetzung noch die Elementaranalyse aus.

Angewandt wurden 0,5212 g Säure.

Dieselben ergaben 1,0766 g CO_2 und 0,2791 g H_2O.

Daraus berechnet sich für

$$C = 56{,}32\ \%$$
$$H = 5{,}95\ \%$$

Es bleiben dann für

$$O = 37{,}73\ \%.$$

Aus diesen Zahlen folgte die Molekularformel $C_8H_{10}O_4$, welche ein Molekulargewicht von 170 entspricht. Wie man sieht, stimmt dieser Wert ungefähr mit dem durch die Titration gefundenen überein.

Die Säure zeigt ein starkes Reduktionsvermögen, mußte also eine Hydrosäure sein und wies einen Schmelzpunkt von 214° auf. Die Säure ist ferner zweibasisch, wie durch die übereinstimmenden Werte für das Molekulargewicht bewiesen ist und hat die molekulare Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$.

Alle diese Umstände weisen darauf hin, daß die vorliegende Säure nichts anderes als Δ_2 Tetrahydrophthalsäure, d. h. das bei der Elektrolyse verwendete Ausgangsmaterial ist. Der Schmelzpunkt der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure liegt bei 215°, die theoretischen Werte für C und H sind 56,47 % und 5,88 %, womit die Analysenresultate vorzüglich übereinstimmen. Außerdem konnte ich noch konstatieren, daß eine Probe der von mir dargestellten Tetrahydrophthalsäure sich Aceton und Petroläther genau so wie die gefundene Säure verhielt. Auch zeigten die durch Petroläther abgeschiedenen Kristalle dieselben fächerartigen Gebilde wie dies bei der gewonnenen Säure der Fall war.

Es war also das Hauptprodukt der Elektrolyse Tetrahydrophthalsäure, mit anderen Worten die Ausgangssäure wieder erhalten worden. Da alle Ölschichten der Elektrolyse aufs genaueste durch Schütteln mit $KHCO_3$- und K_2CO_3-Lösung entsäuert worden waren, kann die Säure nur in Form eines Esters vorhanden gewesen sein. Man kann die Entstehung eines Esters der Tetraphydrophthalsäure sehr leicht erklären.

Wie sich bei der Elektrolyse von Kaliumacetat neben Äthan auch der Methylester der Essigsäure bildet, so kann hier das Anion des Tetrahydrophthalsäureestersalzes, ohne daß also CO_2 abgespalten wurde, mit dem elektrolytischen Rest des essigsauren Kaliums zu dem betreffenden Ester zusammentreten nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_7COOCH_3 \\ | \\ COO \end{array} + CH_3\overset{\cdots\cdots}{COO} = \begin{array}{l} C_6H_8COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + CO_2$$

Die Elektrolyse der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure mit essigsaurem Kalium verlief also der Hauptsache nach so, daß das essigsaure Kalium anders wie bei der Dihydrophthalsäure an der elektrolytischen Reaktion teilgenommen hat, allerdings nicht synthetisch,

sondern durch einfache Anlagerung des freigewordenen Methyls an das Säureanion unter Bildung eines Esters. Diese Tatsachen stehen keineswegs im Widerspruch mit den Werten der Gasanalyse, da auch hier ein großer Überschuß von CO_2 auftritt, der allerdings nicht aus dem Estersalz der Tetrahydrophthalsäure, sondern aus dem essigsauren Kalium stammt.

Untersuchung des in Alkohol löslichen Teiles.[1])

Der mit Alkohol in Lösung gegangene Anteil des Natriumsalzes enthielt die Hauptmenge der Harze und stellte nach Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade eine schwarze Schmiere dar. Ich mußte deshalb zunächst versuchen, die Harze zu entfernen. Dies sollte wie bei dem unlöslichen Teil durch Herstellung von Salzen erreicht werden.

Ein kleiner Teil der aus dem vorliegenden Natriumsalz in Freiheit gesetzten Säure wurde mit $Ba(OH)_2$ gelöst und das unlösliche Harz abfiltriert. In das Filtrat wurde CO_2 eingeleitet, wobei das überschüssige Bariumhydroxyd als Karbonat ausfiel, das abfiltriert wurde. Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure schied sich jedoch ein braunes Harz ab, das mit Äther ausgezogen wurde. Nach Verdampfen desselben blieb ein braunes Öl zurück.

Mit Blei- und Zinkacetat ergab das Natriumsalz keine Fällung. Ebensowenig mit Kupfersulfat. Dagegen konnte durch fraktionierte Fällung mit Kadmiumnitrat ein großer Teil der Harze entfernt werden.

Das Natriumsalz wurde daher in viel Wasser gelöst und dann nach dem Abfiltrieren unlöslicher Harzteilchen vorsichtig mit $Cd(NO_3)_2$ versetzt. Sofort entstand ein dicker, brauner, voluminöser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Es wurde von neuem Kadmiumnitrat hinzugegeben, der Niederschlag abfiltriert, und diese Operation so lange wiederholt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Die braunen Harzmassen waren zum größten Teil in Äther löslich, und enthielten kein Kadmium. Die von den

[1]) Siehe S. 52.

Harzen abfiltrierte Lösung war noch immer stark gelb gefärbt. Sie wurde mit HCl versetzt, wodurch ein Öl ausfiel, das mit Äther extrahiert wurde. Nach Verdampfen desselben blieb ein gelber, öliger Körper zurück.

Ich versuchte nun durch Herstellung verschiedener Derivate ein kristallisiertes Produkt zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Säure wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach Verdunsten des $CHCl_3$ — die letzten Spuren desselben wurden im Exsikkator über Kali entfernt — blieb wieder ein brauner, öliger Körper zurück, der auch nach langem Stehen im Vakuumexsikkator keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Daß hier ein Bromprodukt vorlag, konnte durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam und Soda und Versetzen mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Die Säure enthält also noch doppelte Bindung, wie die ursprüngliche Tetrahydrophthalsäure.

Ferner wurde ein Teil der Säure zwecks Überführung in das Säureamid unter Eiskühlung mit PCl_5 versetzt, wobei so viel zugegeben wurde, bis sich bei gelinder Erwärmung in der tiefbraunen Flüssigkeit nichts mehr auflöste. In der erhaltenen Lösung mußte das Säurechlorid gelöst in $POCl_3$ vorliegen. Zur Überführung des Säurechlorids in das Säureamid wurde die Lösung in höchst konzentriertes Ammoniak, das mittels einer Eis- und Kochsalzmischung stark abgekühlt war, vorsichtig unter Schütteln eingetragen. Es entstand eine heftige Reaktion, wobei sich braune Harzteilchen abschieden, die nach einigem Stehen der Flüssigkeit abfiltriert und zur Entfernung des Ammoniaks mit Wasser ausgewaschen wurden. Sie wurden hierauf einigemale mit Wasser ausgekocht, wobei sich jedoch nur wenig auflöste; denn nach dem Verdampfen des Wassers im Hempelexsikkator blieb nur eine Spur Harz zurück. Auch mit Soda lösten sich die Harze nicht mehr auf, da durch Ansäuern und Ausäthern derselben nur amorphe Harzteilchen erhalten wurden.

Das ammoniakalische Filtrat wurde durch Eindampfen von NH_3 befreit, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei jedoch die Lösung

vollkommen klar blieb, und mit Äther ausgezogen. Der nach Verdampfen desselben zurückbleibende Körper war jedoch abermals gelb gefärbt und vollkommen ölig. Daß hier eine Säure vorlag, bewies der Umstand, daß sich das Öl beim Erwärmen mit Soda glatt auflöste.

Es waren also alle bisherigen Versuche, ein kristallisiertes und reines Produkt der Säure zu erhalten, erfolglos geblieben. Ich mußte deshalb annehmen, daß auch die Säure ein Öl war.

Da ich ferner bei den vorhergehenden Operationen immer wieder neue Mengen Harz erhielt, so war es möglich, daß sich die Säure oder das Salz dabei zersetzten, da auf keine Weise aus dem Harz wieder das ursprüngliche Produkt erhalten werden konnte.

Da auch ein Versuch mit Hilfe von Oxydation durch Permanganat zu keinem Resultat führte, versuchte ich, um doch einen Einblick in die Struktur der vorliegenden Säure zu gewinnen, eine Titration und eine Elementaranalyse auszuführen. Zu diesem Zwecke wurde das Natriumsalz abermals mit Kadmiumnitrat gereinigt, wobei allerdings der größte Teil des Salzes verloren ging.

Die zum Schluß durch Ansäuern und Ausäthern der fast vollkommen farblosen Natriumsalzlösung erhaltene Säure stellte ein flüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl dar.

Ich führte zuerst wieder eine Titration der öligen Säure mit n/10 NaOH aus. Zur Titration wurden 0,7392 g Säure und als Indikator Phenolphthalein angewandt.

Zur Lösung der Säure wurden zuerst 46,5 ccm n/10 NaOH zugegeben und der Überschuß mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Es waren also zur Neutralisation verbraucht worden 45,6 ccm NaOH = 0,1825 g NaOH.

Daraus berechnet sich das Verbindungsgewicht 162. Die Säure wird demnach einbasisch sein.

Die Elementaranalyse lieferte die folgenden Werte.

Angewandt wurden 0,2512 g Substanz.

Dieselben ergaben

0,4836 g CO_2 und 0,1311 g H_2O.

Daraus berechnet sich für

C = 52,5 %
H = 5,8 „

Für O bleibt demnach noch

O = 41,7 %.

Daraus ergibt sich die Molekularformel $C_7H_{10}O_4$, welcher ein Molekulargewicht von 158 entspricht, ein Wert, der dem durch Titration gewonnenen sehr nahe kommt.

Das Ergebnis dieser Analysen ist ein vollkommen unerwartetes. Aus der Molekularformel ergibt sich, daß die Säure unbedingt von der Benzoesäure sich ableitet. Ihrer Reaktion nach ist sie noch eine hydrierte Säure, und auch die Gasanalyse bestätigt diesen Befund. Außerdem muß sie noch Sauerstoff enthalten, der der Natur der Sache nach in Form von Hydroxylen vorliegen wird. Die Säure wäre also als eine Dioxytetrahydrobenzoesäure zu bezeichnen. Sie ist demnach ebenfalls kein normales synthetisches Produkt und kann aus dem elektrolytischen Rest der Tetrahydrophthalsäure nur durch einen Oxydationsvorgang entstanden sein. Man darf wohl annehmen, daß wenigstens zum Teil eine der Methylalkoholbildung bei der Elektrolyse des Kaliumacetats analoge Reaktion stattgefunden hat. Es würde dabei zwar nur eine Monooxysäure entstehen, da aber, wie die Versuche bei der Dihydrophthalsäure gezeigt haben, sehr leicht Wasserstoffabwanderungen aus dem elektrolytischen Rest eintritt, so könnte auch eine zweite Valenz am Kohlenstoff frei werden und an ihn sich ebenfalls OH, das an der Anode entladen wurde, anlagern. Das aus dem elektrolytischen Rest abgewanderte Wasserstoffatom könnte zur Bildung von freier Estersäure verwandt worden sein, die durch das stets vorhandene Alkalikarbonat stets wieder in das ursprüngliche Estersalz umgewandelt wird, so daß sich dieser Vorgang der Beobachtung entziehen würde.

Die Eigenschaften der erhaltenen Säure sind in der Tat solche, daß sie sich mit denen einer Dioxytetrahydrobenzoesäure vereinbaren lassen. So beschreibt Ossian Aschan Ann. 271/281 die Dioxyhexahydrobenzoesäure ebenfalls als einen schmierigen und undeutlich kristallisierenden Körper. Leider war die Substanz-

menge zu klein, um vielleicht durch Darstellung eines Acetylproduktes die Sachlage weiter aufzuklären.

Der Vollständigkeit halber wurde auch das Estersalz der Δ_2 Tetrahydrophthalsäure für sich allein also ohne Zusatz von Kaliumacetat der Elektrolyse unterworfen, um zu erfahren, ob auch ohne Acetat die Bildung eines Esters eintritt. Es konnte jedoch weder während der Elektrolyse, noch durch Ausäthern des Elektrolyten eine Spur Ester erhalten werden. Es zeigte vielmehr der hohe Sauerstoff- und Kohlenoxydgehalt bei der Gasanalyse, daß hier Regeneration der Säure und teilweise Verbrennung derselben durch den dabei entstehenden Sauerstoff eintrat.

Die Tatsache, daß also nur bei Anwesenheit von Kaliumacetat die Bildung eines Esters eintritt, beweist auch in diesem Falle, daß ein Zusatz von essigsaurem Kalium von größter Bedeutung für die Gewinnung näherer Elektrolysenprodukte bei der Elektrolyse organischer Salze ist.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Die Dihydrophthalsäure resp. ihr Estersalz zeigt bei der Elektrolyse mit fettsauren Salzen das gleiche Verhalten wie das Kaliumpropionat, d. h. sie liefert bei der Elektrolyse eine gesättigte und eine ungesättigte Verbindung.

Die Tetrahydrophthalsäure resp. ihr Estersalz weist dagegen bei der Elektrolyse mit fettsauren Salzen analoge Erscheinungen auf, wie sie auch bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums beobachtet worden waren. Die Zurückgewinnung der Ausgangssäure sowie das Erhalten einer Oxyverbindung sind auf dieselbe Weise zu erklären, wie die Zurückgewinnung der Essigsäure und das Entstehen des Methylalkohols bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums.